Handbuch

der

Chemie und Technologie der Öle und Fette

Chemie, Analyse, Gewinnung und Verarbeitung der Öle, Fette und Wachse

—— In vier Bänden ——

Unter Mitwirkung von

Fabrikdir. Dr. E. Benz, Mannheim, Ing.-Chem. Ragnar Berg, Dresden, Univ.-Prof. Dr. S. Bettmann, Heidelberg; Ing. C. Biel, Berlin; Ing.-Chem. E. Bontoux, Marseille; Prof. Dr. G. Bornemann, Chemnitz; Dr. Karl Braun, Berlin; Dr. E. Christmann, Lüneburg; Dr. C. Deite, Berlin; Dugast, Direct. de la station agronomique et oenologique, Alger; Dr. Ernst Eger, Hamburg; Privatdoz. Dr. F. Erban, Wien; Prof. Dr. G. Fabris, Rom; Dr. Fendler, Berlin; Dipl.-Ing. Felix Fritz, Bedburg (Erft); Prof. Dr. Gilg, Berlin; Dr. F. Goldschmidt, Breslau; Dr. H. Gradenwitz, Hamburg; Privatdoz. Dr. H. Großmann, Berlin; Privatdoz. Dr. A. Grün, Zürich; Dr. H. Haefcke, Berlin-Friedenau; Dr. Martin Hartmann, Halle a. S.; Prof. Dr. W. Herbig, Chemnitz; Dr. Herrmann, Blumenthal (Hann.); Dr. Albert Heupel, Magdeburg; Ing. P. M. Heyerdahl, Oslo; Dr. R. Hirsch, Berlin, Prof. Dr. Holde, Berlin; Dr. L. Jablonski, Berlin; Prof. Dr. Klason, Stockholm; Dr. J. Kochs, Dahlem-Berlin; Dr. K. Krause, Berlin; P. Krebitz, München; Ing. Fritz Krull, Paris; Dr. B. Lach, Wien; Dr. W. Landsberger, Hannover; Prof. J. Leimdörfer, Budapest; Ing. E. Marazza, Mailand; Dr. Marcusson, Berlin; Dr. B. M. Margosches, Brünn; Privatdoz. Dr. J. Meyer, Berlin; Dr. G. Meyerheim, Lichterfelde-Berlin; Dr. Mühle, Düsseldorf; Dr. W. Normann, Herford; P. Pollatschek, Harburg; Dr. O. Rosauer, Wien; Dr. Walter Roth, Cöthen; Dr. Ing A. Sander, Bad Nauheim; Dr. Julius Schuster, Berlin-Dahlem; Dr. Saxl, Wien; Dr. A. Schönfeld, Charlottenburg; Dr. Siegfeld, Hameln; Chem. W. H. Simmons, London; Prof. Dr. A. Skita, Hannover; P. Soltsien (†), Görlitz; Ing.-Chem. O. Steiner, Melle; Prof. Tolman, Washington; Prof. Dr. L. Ubbelohde, Karlsruhe; Prof. Vieth, Hameln; Prof. Dr. V. Villavecchia, Rom; Siedemeister G. Weber, Odessa; Betriebsleiter P. Welmans, Rodenkirchen-Cöln; Ing. J. Westergren, Stockholm; Dr. G. Winterfeld, Berlin

herausgegeben von

L. Ubbelohde, F. Goldschmidt und **M. Hartmann**

IV. Band

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1926.

Chemie, Technologie und Analyse

der

oxydierten, polymerisierten und reduzierten fetten Öle und der Wachse

Bearbeitet von

Ing.-Chemiker Ragnar Berg; Dr. E. Christmann; Dipl. Ing. Felix Fritz; Prof. Dr. Gilg; Dr. Martin Hartmann; Prof. Dr. W. Herbig; Dr. L. Jablonski; Dr. G. Meyerheim; Dr. W. Normann; Dr. Ing. A. Sander; Dr. A. Schönfeld; Dr. J. Schuster; Prof. Dr. A. Skita; Prof. Dr. L. Ubbelohde

redigiert von

Dr. M. Hartmann

Mit 143 Abbildungen im Text und auf 6 Tafeln

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1926.



Printed in Germany.

Vorwort.

Im Jahre 1905 wurde der Entschluß gefaßt, das groß angelegte Werk zu schaffen, dessen Abschluß der nunmehr vorliegende 4. Band bildet. Volle zwei Jahrzehnte mußten vergehen, bis die Idee in die Tat umgesetzt und vollendet werden konnte. Wie an so Vielem trägt auch hier der Krieg und seine Folgeerscheinungen die Hauptschuld an dieser Verzögerung; ruhten doch während desselben und kurz nachher die Arbeiten an dem Werk fast ganz; und als zur Zeit der Inflation die Milliarden und Billionen ins Unermeßliche wuchsen und die deutschen Verleger nicht mehr imstande waren, derartige Werke zu finanzieren, da schien die Vollendung überhaupt in Frage gestellt zu sein. Naturgemäß veranlaßte der Krieg und seine Nachwirkungen Wechsel und Veränderungen unter den im Programm von 1905 vorgesehenen 51 in- und ausländischen Mitarbeitern. Das durch Ausfall bedingte Hinzutreten neuer Autoren, die in vieler Arbeit und Mühe das Material sammeln und heranschaffen mußten, verzögerte weiter das ganze Werk. Der Inhalt der sämtlichen 4 Bände des Werkes war 1905 in großen Zügen festgelegt worden und nur 1600 Seiten waren für die ersten 3 Bände vorgesehen. Der Umfang erwies sich aber als viel zu klein und Band 1 bis 3 erschienen schließlich mit zusammen mehr als 2900 Seiten. Der 4. Band sollte die Maleröle und Ölfarben, gekochte Öle und Sikkative, die Harze und Lacke enthalten, während die Wachse für den 2. Band vorgesehen waren. Letztere wurden aber, da der 2. Band ohnehin schon umfangreich genug war, erst in den vorliegenden aufgenommen und der übrige ursprünglich vorgesehene Inhalt des 4. Bandes wurde zum großen Teil fallen gelassen, und zwar hauptsächlich, weil inzwischen zwei Werke Allgemeingut der wissenschaftlichen und Fachwelt geworden waren, die ihn überflüssig machten. Ich meine das Handbuch der Farbenfabrikation von Zerr und Rübenkamp und das Handbuch der Lack- und Firnisindustrie von Seeligmann und Zieke. Dagegen fand die vor 20 Jahren noch sehr unbedeutende, aber inzwischen bedeutungsvoll gewordene Reduktion der fetten Öle, die Fetthärtung, Aufnahme in diesem Bande außer einigen kleineren Abhandlungen.

Die beiden Kapitel über „Oxydation und Polymerisation der fetten Öle“ bringen einen Teil dessen, was eigentlich für den 3. Band vorgesehen war, aber nicht mehr Platz darin fand. Die auf diese Gegenstände sich beziehende Literatur ist fast unübersehbar groß. Es konnte daher hier nur das Wichtigste verwendet werden. Nebensächliches wurde bewußt fortgelassen. Das gilt besonders für die schier ungeheure Literatur über Leinöl, Holzöl und über Leinölersatzmittel. Inzwischen ist auch das vorzügliche Werk von Eibner erschienen, das dieses Spezialgebiet allerdings zum Teil unter besonderen Gesichtspunkten betrachtet. Die Oxydation und Polymerisation der fetten Öle ist ein Gebiet, das erst in den letzten Jahren mehr und mehr durch-

leuchtet worden ist. Bis vor kurzem tappte man hier noch sehr im Dunkeln umher, so sehr sich auch einige Fachleute, wie besonders der leider so früh verstorbene Fahrion, bemühten, es zu erschließen. Heute kann man schon viel erklären, aber mehr noch harrt der Lösung. Die Chemie der fetten Öle bildet ein Gebiet, auf dem unsere Hochschulen und andere Forschungsinstitute noch viele wissenschaftliche und praktische Lorbeeren pflücken können.

Die Vorgänge der Oxydation und Polymerisation der fetten Öle gehen in der Praxis fast ausnahmslos neben- oder durcheinander, der eine findet so gut wie nie ohne den anderen statt. Es wäre daher vielleicht richtiger gewesen, beide Vorgänge auch miteinander abzuhandeln, was in dem Kapitel, welches den technologischen Teil dieser beiden Vorgänge behandelt, auch geschehen ist. Die Trennung in je ein die Oxydation und Polymerisation gesondert behandelndes Kapitel geschah lediglich der besseren Übersicht wegen, wodurch gleichzeitig die damit verbundenen Nachteile in Kauf genommen werden mußten.

„Die Herstellung und Verwendung oxydierter und polymerisierter fetter Öle" behandelt in großen Umrissen die technischen Produkte, die in den oben genannten Werken gänzlich übergangen oder nur teilweise behandelt worden sind. Das Kapitel bildet gewissermaßen den technischen Teil der beiden vorhergehenden.

„Die Reduktion der fetten Öle oder die Fetthärtung" wurde ihrer Bedeutung entsprechend in einem umfangreichen Kapitel abgehandelt, und zwar sowohl im Hinblick auf den Chemismus der sich dabei abspielenden chemischen Vorgänge, als auch in bezug auf die Technik des Härtungsprozesses. Bei der Analyse der gehärteten Fette wurde die Untersuchung der unverseifbaren Anteile ihrer Bedeutung für die Analyse entsprechend gesondert behandelt. Manches wurde hinzugefügt, was nicht unmittelbar zur Härtung der Fette gehört, sondern nur mittelbar, wie z. B. die Reduktion organischer Verbindungen mit kolloiden Edelmetallen. Und doch wäre das Kapitel ohne diese Abhandlung nicht vollständig gewesen. Ebenfalls der Vollständigkeit halber wurde die Wasserstofferzeugung, die fast die wichtigste Voraussetzung der technischen Fetthärtung bildet, mit hinzugenommen.

„Die Obstkern-, Trestersamen- und Keimöle" haben früher nur eine sehr nebensächliche Rolle gespielt, und sie tun das auch heute wieder. Aber sie haben doch unserem Vaterlande in schwerster Zeit geholfen, den Hunger nach Fett zu stillen und aus diesem Grunde sind sie hier mit abgehandelt worden. Und schließlich weiß man heute noch nicht, ob diese Öle nicht doch noch einmal einen wichtigeren Faktor in der Ölversorgung bilden werden als augenblicklich. In diesem Kapitel mußte manches der Vollständigkeit halber wiederholt werden, was sich im 2. Bande unter den einzelnen Ölen vorfindet. Leider ist die zugängliche Literatur über diese drei Arten von Ölen nicht sehr umfangreich. Vieles schlummert noch in den nachgelassenen Archiven des Kriegs- bzw. Reichsausschusses für pflanzliche und tierische Öle und Fette und wird hoffentlich bald der Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden. Bei der Abfassung dieses Kapitels war von dem damals noch existierenden Reichsausschuß kein Material zu erhalten und heute sind die Akten, die sicher manches interessante Material enthalten, in den Besitz einer Organisation übergegangen, die ihre Veröffentlichung selbst vorzunehmen gedenkt.

Eben auf der Unzugänglichkeit dieses und anderen Materials beruht es, daß dieses Kapitel bestimmt noch Unvollständigkeiten enthält, die aber leider

nicht beseitigt werden konnten. Die erreichbare Literatur wurde so weit als möglich berücksichtigt.

„Die pharmazeutischen Fette, Degras und Abfallfette" wurden einer eingehenden Betrachtung unterzogen. Auf letztere trifft zum Teil das Gleiche zu, was oben über die Obstkern-, Trestersamen- und Keimöle gesagt worden ist. Das, was die Not des Krieges in der Wiedergewinnung der Abfallfette erzwang, verdient festgehalten zu werden, ganz abgesehen davon, daß auch in Friedenszeiten eine Nutzbarmachung abfallender Fette sehr wichtig ist und bleiben wird. Die pharmazeutischen Fette und der Degras bilden dagegen ein in der Fettchemie nicht unbedeutendes und nicht unwichtiges Spezialgebiet, das der Vollständigkeit des gesamten Werkes halber unbedingt behandelt werden mußte.

Der kurze Abschnitt, der das „Vorkommen, Bildung und Verwendung der Fette und Wachse in der Pflanze" behandelt, bildet für ein Werk, das sich mit der Chemie der pflanzlichen und tierischen Fette befaßt, eine unentbehrliche Grundlage.

Den umfangreichsten Teil des vorliegenden Bandes bilden die Monographien der „Wachse". Einhundertvierundneunzig natürliche Wachse wurden hier in ähnlicher Weise dargestellt, wie die pflanzlichen und tierischen Öle im 2. Band. Das Bienenwachs und das Wollfett wurden entsprechend ihrer Wichtigkeit in besonderer Ausführlichkeit behandelt.

Die Abhandlungen über die Wachse zeigen mit großer Deutlichkeit, wie nötig der Ausbau und die Vervollkommnung der analytischen Methoden ist, und wie die „Konstanten" oder besser Kennzahlen eigentlich nur ein Notbehelf in Ermangelung eines Besseren sind. Bei Bienenwachs kann man direkt sagen, daß mit jeder untersuchten Wachsprobe die Grenze der Kennzahlen weiter gezogen werden mußte. Hier drängt das vorliegende Material geradezu auf eine Großtat hin, die die Analyse der Wachse, wie der Öle und Fette auf sichere Füße stellt. Speziell für die Wachse kommt noch die Tatsache hinzu, daß fast die Mehrzahl der Wachsuntersuchungen nicht von Chemikern, sondern von Physiologen ausgeführt worden ist. Dadurch sind vielfach die Schwierigkeiten der Wachs- und Fettanalyse übersehen worden. Die Kennzahlen sind und werden wohl immer etwas Relatives bleiben. Sie sind von zu vielen Zufällen abhängig, z. B. von Klima, Menge und Art der aufgenommenen Nahrung von Pflanzen und Tieren u. a. m. Wolff sagt daher treffend: „Man kann ganz streng genommen eigentlich nie sagen, daß ein Leinöl rein ist, sondern nur, daß seine chemischen und physikalischen Eigenschaften innerhalb der Grenzen der bei sicher reinen Leinölen gefundenen Werte liegen." Und was für das Leinöl gilt, gilt für die Wachse erst recht. Was die notwendige Reform der Untersuchung und Analyse der Fette, Öle, Wachse und Harze anbetrifft, so sei hier nur auf das verwiesen, was unter anderm Eibner darüber geschrieben hat (vgl. Chemische Umschau 1922, **29**, 193, 209 269). Die Einheitlichkeit der Nomenklatur ist ein weiterer Punkt, der in der Chemie und Analyse der Öle, Fette und Wachse erstrebenswert ist und von dem wir leider noch ziemlich weit entfernt sind.

Wie der 2. Band wurde auch der vorliegende wieder mit drei Registern versehen, und zwar mit einem lückenlosen Autorenregister, einem botanisch-zoologischen, das die sämtlichen im Text genannten botanischen und zoologischen Bezeichnungen enthält, und schließlich mit einem Sachregister. Zum leichteren Auffinden wurden in letzterem viele Dinge mehrmals unter verschiedenen Stichworten angeführt.

Es wurde Wert darauf gelegt, Literaturnachweise möglichst zahlreich anzubringen. Diese wurden, wenn es sich irgend machen ließ, nicht aus Sammelwerken genommen; wo es sich aber nicht vermeiden ließ, wurde dann auch das betreffende Sammelwerk zitiert.

Das Jahr 1925 hat auf verschiedenen, in diesem Bande behandelten Gebieten, z. B. besonders über den Leinöltrockenprozeß, eine große Anzahl Veröffentlichungen gebracht (Aufsätze von Eibner und seinen Schülern), die zu berücksichtigen leider nicht mehr möglich war, da zur Zeit des Erscheinens dieser Publikationen die betreffenden Bogen bereits fertig vorlagen.

Es sei an dieser Stelle noch darauf aufmerksam gemacht, daß sich die im Text mitgeteilten Statistiken und Preise, wenn nicht ausdrücklich anders betont, auf die Zeit vor 1914 beziehen. Die unstabilen Verhältnisse der Kriegs- und Nachkriegszeit würden bei Preisangaben sowohl wie bei Statistiken nur ein verzerrtes Bild ergeben, das auf der durch den Krieg verursachten gewaltsamen Umwälzung beruht und bis heute keinen normalen Zustand kennzeichnen würde.

Der dem Bande zugrunde liegende Stoff ist so umfangreich, daß es nicht möglich war, im vorgesehenen Rahmen ihn erschöpfend zu behandeln. Es mußte daher eine Auswahl des Stoffes vorgenommen werden, die aber stets unter Berücksichtigung des Zweckes des Werkes geschah. Mag sein, daß sich dabei Mängel oder Unvollständigkeiten eingeschlichen haben. Das wird aber bei einem derartigen Werk nie ganz zu vermeiden sein; es müßte denn schon als eine Enzyklopädie von mehrfachem Umfange verfaßt werden. Dieses Werk soll aber nicht nur eine Art Lexikon oder Nachschlagewerk sein, sondern es soll bis zu einem gewissen Grade auch als Lehrbuch dienen. Die Art der Darstellung der einzelnen chemischen Vorgänge ist dementsprechend gewählt worden. Der Zusammenhang zwischen Technik und Wissenschaft, zwischen chemischem Betrieb und Untersuchung und Analyse ist in der Art der Beschreibung ausdrücklich zur Geltung gebracht worden. So dient das Werk, sowohl dem Wissenschaftler als auch dem Techniker dazu, einerseits sich über Spezialgebiete zu orientieren, andererseits Wegweiser zu sein für denjenigen, der sich intensiv in eine Materie einarbeiten will. Jenem sagt das Werk alles, was er zu wissen wünscht über das betreffende Spezialgebiet und zeigt ihm gleichzeitig, wo er sich über diesen oder jenen Gegenstand noch näher informieren kann; diesem aber soll es die Ergebnisse anderer Forscher vor ihm mitteilen zum Vergleich mit seinen eigenen Resultaten.

Die Korrektur war eine sehr schwierige und zeitraubende Arbeit infolge der zahlreichen Namen, der oft komplizierten chemischen Bezeichnungen, z. B. bei den Wachsen und besonders durch die Unzahl der Literaturangaben. Was möglich war, um Fehler auszumerzen, ist geschehen. Sollten sich dennoch einige vorfinden, so bitte ich um Nachsicht und Mitteilung derselben.

Es sei mir gestattet, hiermit meinen aufrichtigen Dank den Herren Mitarbeitern zu sagen, die mit ihren Arbeiten zur Vollendung des Werkes beigetragen haben und vielfach trotz reichlicher Inanspruchnahme durch Stellung und Beruf für dieses Werk noch Zeit erübrigen konnten. Gleichfalls danke ich allen den Personen und Firmen, die mich bereitwilligst unterstützt haben durch Erteilung von Auskünften und Überlassung von Zeichnungen, Abbildungen oder Druckstöcken. Und nicht zum wenigsten gilt mein Dank dem Verlag S. Hirzel Leipzig, der trotz aller Ungunst der Zeit nicht den Mut zur

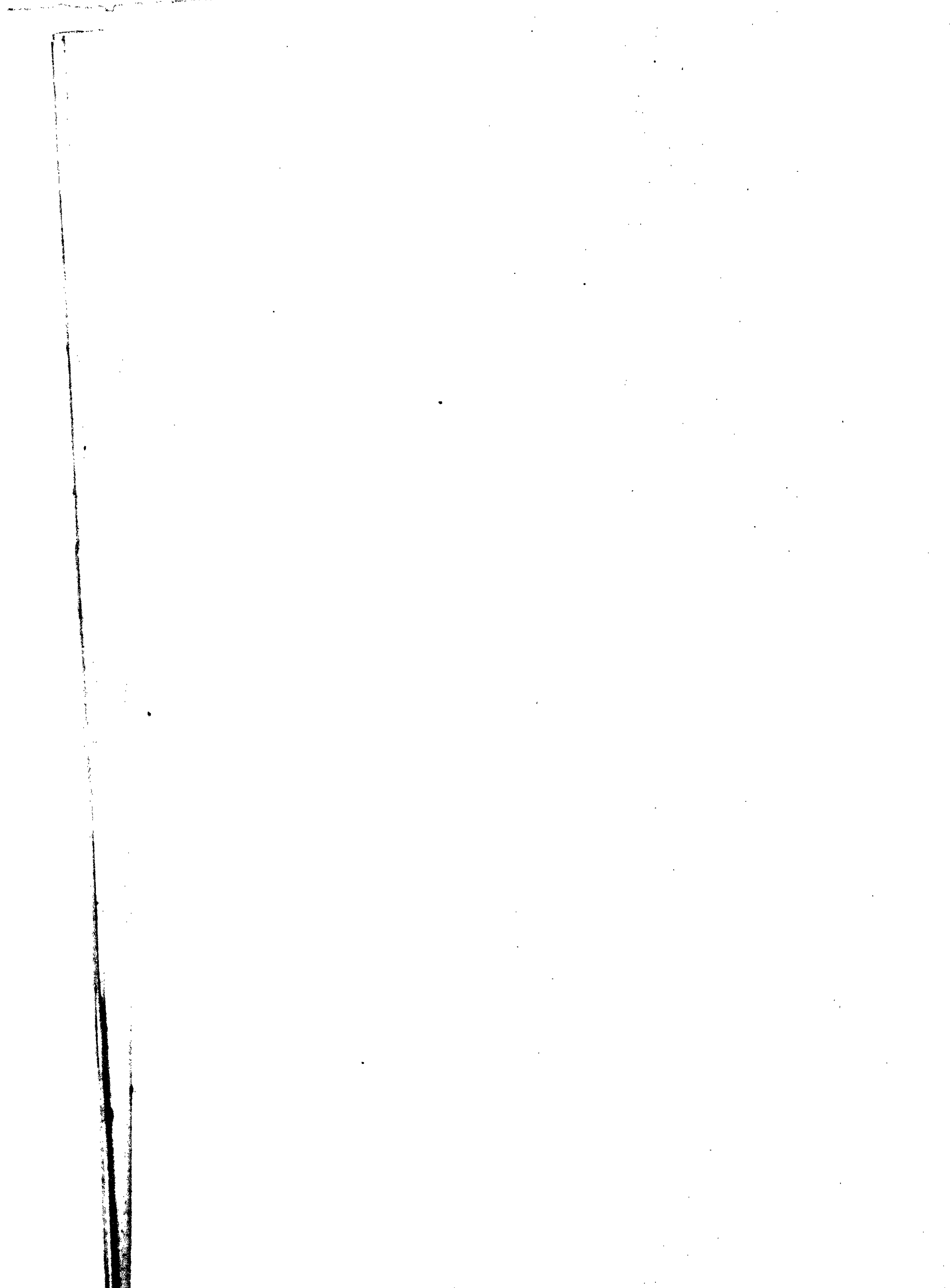
Vollendung verlor und der auch diesem Bande wieder die gleiche gediegene Ausstattung gegeben hat wie den übrigen.

Und so übergebe ich denn hiermit diesen Schlußband der Chemie und Technologie der Öle und Fette der wissenschaftlichen und technischen Fachwelt mit dem Wunsche, daß er Freunde finden möge auf seinen Wegen und dazu beitragen möge, die Chemie der Öle, Fette und Wachse, die man beinahe als das Stiefkind der Chemie bezeichnen könnte, auszubauen und zu fördern.

Halle (Saale), im November 1925.

Martin Hartmann.

Inhaltsübersicht.



Oxydation der fetten Öle.

Von Dr. Martin Hartmann.

Zeigt das Kapitel „Fetthärtung", welche Bedeutung die Reduzierbarkeit der Fette für Wissenschaft und Technik hat, so soll dieses Kapitel dartun, daß die Fähigkeit der Fette und Fettsäuren, Sauerstoff aufnehmen zu können, nicht minder bedeutungsvoll ist. Tatsache ist, daß man den auf der Wirkung des Sauerstoffs beruhenden Trockenprozeß der Öle bereits kannte, als man noch nichts von dem Vorgang selbst wußte, ja als noch nicht einmal der Sauerstoff entdeckt war. Der Trockenprozeß der Öle ist bekanntlich von großer Wichtigkeit und Bedeutung für alle Industriezweige, welche sich mit der Herstellung von Lacken, Ölfarben jeder Art u. a. m. beschäftigen. Über die Wirkung des Sauerstoffs auf Öle liegen daher weitaus die meisten Untersuchungen und Beobachtungen bei dem in diesen Industrien gebrauchtesten Öl, beim Leinöl vor. Dieses besteht hauptsächlich aus den Glyzeriden der Linol-, Linolen-, Isolinolen-, Öl-, Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure. Die Angriffsmöglichkeiten des Sauerstoffs sind hier recht viele und verschiedenartige.

$$C_3H_5\begin{cases} OOC(CH_2)_7 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ OOC(CH_2)_7 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ OOC(CH_2)_7 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3. \end{cases}$$

Der Einwirkung des Sauerstoffs auf solche Verbindungen, wie das durch obiges Formelbild dargestellte Linollinolenoleïn (Linollinolenölsäureglyzerid) kann eine vollständige oder teilweise hydrolytische Spaltung in Fettsäure und Glyzerin parallel laufen. Das Glyzerin kann dann weiter oxydiert werden zu Aldehyden und Säuren; ebenso können aber auch die abgespaltenen Fettsäuren auf mannigfache Art dem Einfluß des Sauerstoffs weiter unterliegen. Die gesättigten Fettsäuren werden der Oxydation am meisten Widerstand leisten, während dagegen die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren gute Angriffstellen für den Sauerstoff bilden. So können sich Ketonsäuren und Glyzide bilden, bei Gegenwart von Feuchtigkeit auch durch H_2O-Anlagerung gesättigte und ungesättigte Oxyfettsäuren. Die Hydroxylgruppen der letzteren sind wiederum der Wirkung des Sauerstoffs leicht zugänglich und die Möglichkeit der Sprengung der Doppelbindungen und Bildung von Alkoholen, Aldehyden und Säuren mit geringerer Anzahl C-Atome ist vorhanden. Eine bekannte Tatsache ist die Unbeständigkeit der γ-Oxysäuren und die Neigung derselben zur Bildung von Laktonen[1]). Diese Um-

1) Vgl. dieses Handb. Bd. I, 249.

lagerungsmöglichkeit liegt auch bei der Oxydation der Fette (Glyzeride) vor. Die Laktone sind als innere (intramolekulare) Anhydride zu betrachten, die Carboxylgruppe esterifiziert gewissermaßen die Hydroxylgruppe unter Austritt von Wasser.

In Anbetracht der zahlreichen Körper, die bei der Oxydation der Fette, welche ja selbst schon ein Gemisch mehr oder minder zahlreicher und verschiedener Körper sind, entstehen können, ist es natürlich außerordentlich schwer, den Vorgang der Oxydation eines Fettes zu verfolgen, bzw. die dabei entstehenden Oxydationsprodukte zu bestimmen. Nebeneinander finden gleichzeitig mehrere Umlagerungen statt, so daß nur schwer oder gar nicht feststellbar ist, an welcher Stelle der Sauerstoff angegriffen hat. Außerdem wird der Vorgang der Oxydation bei den Fetten fast stets von einem oder mehreren anderen chemischen Prozessen begleitet. Je nach der Art und Weise, auf welche der Sauerstoff auf das Öl einwirkt, läuft oft nebenher ein Prozeß der hydrolytischen Spaltung oder der Polymerisation. Dadurch wird das Erkennen und Bestimmen der nur durch Oxydation entstandenen Körper und die Beobachtung des Verlaufs der Oxydation sehr erschwert. Andererseits ist die Sauerstoffabsorption auch eine Begleiterscheinung bei anderen Vorgängen, z. B. bei dem vielfach in der Literatur behandelten Ranziditätsprozeß der Fette[1]). So untersuchte z. B. Salkowski[2]) ein ranzig gewordenes, 30 Jahre altes Baumwollensamenöl. Die Resultate, die er erhielt, deuten darauf hin, daß die Oxydation die Hauptursache des Ranzigwerdens ist. Von flüchtigen Fettsäuren fand er hauptsächlich Capron- nnd Caprylsäure.

Mulder[3]) schreibt darüber: „Das Ranzigwerden wird erzeugt durch einen in Bewegung befindlichen Stoff, wozu man Spuren von Eiweiß nimmt, welcher mit gewöhnlichem Fett vermischt wird. Das Ranzigwerden ist eine Oxydation. Ein Teil der Glyzeride wird zerlegt und gibt Oxydationsprodukte . . . .“

Der Ranziditätsprozeß ist sehr ausführlich von Stokoe[4]) durchleuchtet worden, besonders auch im Hinblick auf die Mikroorganismen, die dabei in Frage kommen.

Um Licht in den komplizierten Prozeß der Fettoxydation zu bringen, hat man versucht, Erfahrungen, die man bei der Oxydation einheitlicher Körper gesammelt hat, auf die Fette zu übertragen. Diesen Bemühungen ist aber der Erfolg so gut wie vollständig versagt geblieben. Man hat versucht, die Sauerstoffzahl, d. h. die prozentuale Gewichtszunahme des der Oxydation ausgesetzten Öles bezogen auf Sauerstoff zu bestimmen. Aber auch das ist nicht geglückt, denn der Gewichtszunahme infolge der Anlagerung des Sauerstoffs läuft stets eine Gewichtsabnahme parallel infolge eintretender Zersetzung und Abspaltung flüchtiger Bestandteile.

Die Tatsache, daß die Öle und Fette, wenn man sie längere Zeit der Luft und dem Licht aussetzt, chemische und physikalische Veränderungen erleiden, ist schon seit langen Zeiten bekannt, ebenso wie die Erscheinung, daß einige Öle nach mehr oder minder kurzer Zeit fest eintrocknen, wenn

---

[1]) Vgl. dieses Handb. Bd. I, 145; Bd. II, 759; Ulzer-Klimont, 212, siehe auch Engler-Weißberg, Krit. Stud. üb. d. Vorgänge d. Autoxydation, Braunschweig 1904, 87. — [2]) Salkowski, Chem. Umschau 1918, **25**, 28. — [3]) Mulder, Chem. d. austrocknenden Öle, Verl. Springer, Berlin 1867, 62. — [4]) Stokoe, Journ. soc. chem. ind. **40**, 75, ref. Chem. Umschau 1921, **28**, 132; vgl. auch ebenda 1921, **28**, 152.

man sie in dünner Schicht, z. B. auf Glasplatten aufstreicht. Nachdem der Sauerstoff entdeckt war und man mehr und mehr in der Natur, im täglichen Leben und im Laboratorium auf Erscheinungen stieß, welche sich als Oxydationsvorgänge erklären ließen, begann man allmählich auch das Trocknen der Öle als solchen anzusehen.

Cloez[1]) wies bereits darauf hin, daß die Gewichtszunahme der Öle beim Trocknen in offenen Gefäßen auf eine Anlagerung von Sauerstoff zurückzuführen sei. Er unterschied schon zwischen trocknenden und nichttrocknenden Ölen, je nachdem dieselben in dünner Schicht an der Luft nach gewisser Zeit fest wurden oder nicht. Cloez konstatierte beim Leinöl, daß 10 g innerhalb 18 Monaten um 0,703 g an Gewicht zugenommen hatten. Daraufhin analysierte er frisches und das oxydierte Leinöl und erhielt die in Tab. 1 zusammengestellten Resultate.

Tabelle 1.
Analyse von frischem und oxydiertem Leinöl.

Frisches Öl	Oxydiertes Öl		Differenz
	bez. auf 100 Teile	bez. auf 107,03 Teile	
77,6 Proz. C	67,5 Proz. C	72,3 Proz. C	— 5,3 Proz. C
11,3 „ H	9,9 „ H	10,6 „ H	— 0,7 „ H
11,1 „ O	22,6 „ O	24,1 „ O	+ 13,0 „ O

Aus der Tabelle geht hervor, daß nicht nur eine Gewichtszunahme infolge der Anlagerung des Sauerstoffs, sondern auch gleichzeitig eine relative Gewichtsabnahme durch Verlust von Kohlenstoff und Wasserstoff stattfindet. Da erstere aber erheblich größer ist als letztere, so tritt beim Wägen eines oxydierten Öles natürlich nur die Gewichtszunahme in Erscheinung. Cloez führt die Gewichtsabnahme auf eine Abspaltung von Wasser, Kohlensäure und Acroleïn[2]) (entstanden durch Zersetzung des Glyzerins) zurück. (Das Glyzerin entsteht dadurch, daß das Fett, d. h. das Glyzerid infolge des Einflusses des Sauerstoffs und der Feuchtigkeit der Luft in Glyzerin und in die betr. Fettsäuren gespalten wird.)

Die Beobachtungen von Cloez werden von Friend[3]) bestätigt, welcher fand, daß, wenn Leinöl in dünner Schicht der Oxydation unterworfen wird, es sehr merkbare Mengen Wasser, Kohlensäure und flüchtige, organische Stoffe verliert, so daß die Bestimmung der Höchstzunahme an Gewicht nur einen Gleichgewichtszustand zwischen Sauerstoffabsorption und Verdunstungsverlust ergibt und daher kein Verhältnis zwischen Gewichtszunahme und Jodzahl bestehen kann.

Die Einwirkung des Sauerstoffs wird vielleicht überhaupt erst ermöglicht, zum mindesten aber stark befördert durch zwei andere Faktoren, nämlich durch Feuchtigkeit[4]) und durch das Licht[5]). Es ist eine bekannte Tatsache, daß trockenes Eisen mit trockener Luft oder Sauerstoff in Berührung gebracht, nicht imstande ist, auch nur Spuren von Rost anzusetzen, und daß

1) Cloez, Bull. soc. chim. 1865, 41. — 2) Vgl. dieses Handb. Bd. I, S. 90. — 3) J. A. N. Friend, Chem. Soc. trans. 1917, **111**, 162ff.; Journ. soc. chem. ind. 1917, **36**, 462. — 4) Vgl. dieses Handb. Bd. I, 146ff. und diesen Bd., 37ff. — 5) Vgl. dieses Handb Bd. I, 146ff. und diesen Bd., 14ff.

z. B. absolut trockenes Kohlenoxyd nicht brennt. Daß das Licht imstande ist, chemische Reaktionen, besonders die Oxydation zu beschleunigen, ist eine Binsenwahrheit, die durch jede Farbenveränderung gefärbten, dem Licht ausgesetzten Materials bewiesen wird. Wie stark dieser Einfluß sein kann, zeigt die im Licht sofort eintretende Detonation des Chlorknallgases.

Zu den beiden Faktoren, die die Oxydation beeinflussen, Feuchtigkeit und Licht, tritt als dritter und wesentlichster Faktor die Temperatur[1]) hinzu. Die Geschwindigkeit einer jeden chemischen Reaktion steigt mit zunehmender Temperatur. Diese befördert sowohl die Oxydation innerhalb bestimmter Grenzen, als auch die Anhydridbildung, die Zersetzung und die Polymerisation. Der Anteil, den alle diese Nebenreaktionen an der Gesamtreaktion haben, erleidet durch den Einfluß der Temperatur Verschiebungen. So überwiegt bei mittleren Temperaturen die Oxydation und Anhydridbildung, während bei höheren Temperaturen stets die Zersetzung vorherrschen wird.

Nicht unerwähnt bleiben darf eine Meinungsverschiedenheit zweier Autoren über die Art des Trockenprozesses, und zwar vertritt Hertkorn[2]) die Ansicht, daß der Oxydationsprozeß hauptsächlich an ein sauer reagierendes Öl gebunden sei und hier am intensivsten verläuft, sich im neutralen Öl verlangsamt und bei Zusatz von Alkali oder Alkaliseifen fast vollständig oder ganz aufgehoben wird. Bei Gegenwart schwach alkalisch reagierender Erdalkaliverbindungen wird die Oxydationsfähigkeit wohl geschwächt, aber nicht aufgehoben. Fritz[3]) machte die Gegenprobe auf diese Behauptungen Hertkorns, indem er einen Bleifirnis mit 2 Proz. Leinölsäure versetzte. Er fand, daß der Säurezusatz den Trockenprozeß ungünstig beeinflußte, denn die zusatzfreie Gegenprobe trocknete erheblich schneller. Andererseits trocknete ein mit 2 Proz. stark alkalischer Schmierseife versetzter Firnis nicht langsamer als die mit Leinölsäure versetzte Probe. Bei einer Kalkhydratölfarbe konnte Fritz ebenfalls keine Verzögerung des Trockenprozesses konstatieren, ja es gelang ihm sogar, mit 5 g Kalkhydrat versetztes, rohes Leinöl (100 g) unter Umrühren bei 50° an der Luft glatt in Linoxyn überzuführen, so daß demnach Hertkorns Befunde auf einem Irrtum beruhen müssen. Die Behauptung des letzteren, daß sich beim Oxydationsprozeß Ozon und salpetrige Säure bilden sollen, hat sich experimentell nicht stützen lassen, so daß nichts für die Richtigkeit dieser Annahme spricht.

Bestimmung der aufgenommenen Sauerstoffmenge bei der Oxydation der fetten Öle.

Der erste Forscher, welcher versucht hat, die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs bei der Oxydation der Öle zu bestimmen, war Cloez[4]). Es setzte Leinöl in offenen Gefäßen dem Einfluß des Lichts und der Luft aus und stellte die Gewichtszunahme fest. Aber bereits Mulder[5]) wies darauf hin, daß die Versuche von Cloez ungenaue Resultate ergeben müßten, weil die Schichtdicke des Öles zu groß war und daher der Sauerstoff wohl an der Oberfläche, nicht aber auf die ganze Masse gleichmäßig einwirken könne. Sowohl was die Größe der erhaltenen Werte als auch die Schnelligkeit der

1) Vgl. dieses Handb. Bd. I, 154. — 2) Hertkorn, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 856, ebenda 1910, **34**, 462. — 3) Fritz, Chem. Rev. 1915, **22**, 60. — 4) Cloez, Bull. soc. chim. 1863, 41. — 5) Mulder, Chem. d. austrocknenden Öle 1867, Verl. Springer, Berlin.

Absorption anbetrifft, mußten sie unrichtig sein, denn es bildet sich schnell eine verhältnismäßig feste Oberflächenschicht, welche die Oxydation der unteren Schichten verhindert, zum mindesten aber stark verzögert. Mulder strich die Öle daher in möglichst dünner Schicht auf Blechplatten auf und bestimmte die „Sauerstoffzahlen"[1]), d. h. die Gewichtszunahme durch Wägung der Tafeln, ausgedrückt in Prozenten.

Nach derselben Methode arbeitete Weger[2]), während Lippert[3]) Aluminiumtafeln benutzte statt wie Mulder „Blechtafeln" (wahrscheinlich waren diese von Zink- oder Eisenblech). Lippert fand, daß ein reiner Leinölfirnis nach 22 Stunden ein Gewichtsmaximum einer Sauerstoffzufuhr von 13 Proz. entsprechend aufwies, dann trat eine anfänglich geringe, bald aber sehr bedeutende Gewichtsabnahme ein. Trotzdem hört die Sauerstoffaufnahme nicht auf, aber der nun hinzukommende Sauerstoff wirkt nicht mehr trocknend, sondern zerstörend; er fördert das Trocknen nicht mehr, sondern wirkt vernichtend auf die erhärtete Firnishaut und in mehr oder weniger langer Zeit, oft schon in $^1/_2$ Jahr ist der Firnisanstrich zerstört und muß erneuert werden.

Bereits Mulder[4]) konstatierte, daß beim Einleiten von Luft in Leinöl nach 3 Tagen neben einer Gewichtszunahme von 0,93 Proz. eine Abnahme von 1,06 Proz. Wasser, Ameisensäure, Essigsäure und 0,18 Proz. Kohlensäure stattfand, während Lidow und Phokin[5]) feststellten, daß sich auch widerstandsfähige, beständige Kohlenwasserstoffgase in wechselnden Mengen bilden.

Die Aluminiumtafeln bewährten sich nicht, daher setzte Lippert seine Versuche nunmehr mit Glastafeln[6]) fort. Die benutzten Tafeln hatten eine Randstärke von 0,2 mm und wogen bei einem Flächeninhalt von 75 qcm 2,5 bis 3,5 g. Auf diesen breitete er Leinöl aus und fand bei einer ungefähren Schichtdicke von 1 mg pro qcm folgende Sauerstoffzahlen für frisches Leinöl:

Nach 1 Tag	0	
„ 2 Tagen	0,5	
„ 3 „	1,3	
„ 4 „	1,6	
„ 5 „	12,6	(trocken)
„ 6 „	14,4	
„ 7 „	15,4	
„ 8 „	15,4	

Lippert erkannte auch, daß die Sauerstoffzahlen durch die Temperatur stark beeinflußt werden können.

Die maximale Gewichtszunahme fällt mit dem Endpunkt des Leinöltrockenprozesses zusammen. Die erhaltenen Sauerstoffzahlen sind auch von der Art, dem Alter und der Gewinnungsart des Leinöls abhängig. Die Sauerstoffzahlen können bis zu einem gewissen Grad zur Erkennung von Fälschungen dienen. Wenn nämlich bei niedriger Sauerstoffzahl der Aufstrich noch naß ist, so kann man auf Zusatz von nichttrocknenden Ölen schließen; ist er bei hoher Sauerstoffzahl noch klebrig, so kann Harz zugesetzt worden sein.

1) Der Ausdruck „Sauerstoffzahlen" wurde erstmalig von Fahrion gebraucht. — 2) Weger, Chem. Rev. 1897, **4**, 315. — 3) Lippert, Ztschr. f. angew. Chem. 1899, **12**, 540. — 4) Mulder, l. c. — 5) Lidow u. Phokin, F. d. F. St. Petersburg, 1901, Nr. 6; ref. Chem. Rev. 1901, **8**, 233. — 6) Lippert, Ztschr. f. angew. Chem. 1905, **18**, 95.

Weger[1]) erhielt bei ähnlicher Arbeitsweise wie Lippert folgende Gewichtszunahmen:

Nach 42 Stunden	7,4 Proz.		
„ 3 Tagen	14,9 „		
„ 5 „	19,0 „	(trocken)	
„ 7 „	20,6 „		
„ 9 „	20,6 „		

Dieser Autor betont, daß außer der Temperatur auch die Beleuchtung Einfluß ausübe nicht nur auf die Geschwindigkeit der Reaktion, sondern auch auf die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs. Er fand, daß ein und dasselbe Öl bei trübem, kühlem Wetter erheblich weniger Sauerstoff aufnimmt, als bei hellem, warmem Wetter. Als Resultat eines späteren Versuchs berichtet Weger[2]), daß Leinölfirnisse, sowohl gekochte, wie kalt bereitete bis zum Moment des Hartauftrocknens eine Gewichtszunahme von 12—18 Proz. zeigen, und daß bei guten Firnissen die Zunahme meist nach 8—24 Stunden ihr Maximum erreicht. Der Verlauf der Gewichtszunahme ist anfangs ein langsamer, beschleunigt sich dann mehr und mehr und geht schließlich in Konstanz über. Die Dicke der Ölschichten, mit denen Weger bei diesen Versuchen arbeitete, betrug 0,0007 bis 0,0014 g pro 1 qcm.

Derselbe Forscher hat dann versucht, das Glastafelverfahren so auszuarbeiten, daß es für die Analyse brauchbar wurde. Er fand, daß Glasplatten beim Abreiben an Gewicht zunehmen, — H. K. Miller[3]) führt dieses Verhalten auf elektrische Ladungen zurück — und versuchte sie daher durch Zelluloid, Hartgummi oder Gelatinepapier zu ersetzen, aber ohne Erfolg. Dagegen bewährten sich Glimmertafeln, denen nur der Fehler der leichten Zerbrechlichkeit anhaftete. So kehrte er zu den Glastafeln zurück und kam bei einer großen Anzahl von Versuchen zu folgenden Resultaten.

1. Je dünner die Schicht, umso schneller erfolgt die Gewichtszunahme. Die von ihm angewendete Schichtdicke betrug 3—8 dmg pro qcm. Bei dicken Schichten ist man nie sicher, ob ein vollkommenes Durchtrocknen stattgefunden hat.

2. Je höher die Temperatur beim Trocknen ist, umso geringer ist die Gewichtszunahme, weil jedenfalls mehr Zersetzungsprodukte sich verflüchtigen, als Sauerstoff aufgenommen wird.

3. Je länger das Öl zum Trocknen braucht, umso schlechter ist bei Wiederholungen die Übereinstimmung der Resultate.

4. Die Hauptschwierigkeit ist, das faktische Gewichtsmaximum zu treffen, da dieses selten längere Zeit konstant bleibt.

5. Es ist sicher, daß „chemische Ruhe" zu keinem Zeitpunkt vorhanden ist.

Weiter fand Weger, daß das Trockensein meist mit dem Gewichtsmaximum zusammenfällt, oder aber letzteres ½—1 Tag nach jenem eintritt. Jedenfalls, meint er, fällt das Hartauftrocknen mit dem Gewichtsmaximum zusammen. Weger[4]) stellte nun folgende Rechnung an: 100 Teile Leinöl werden an der Luft zu durchschnittlich 118 Teilen oxydiert, während gleichzeitig ca. 25,7 Teile flüchtige Substanzen fortgehen, und zwar zu ca. 18 Teilen O und ca. 7,7 Teilen C + H. Da aber diese 7,7 Teile C + H fortgegangen sind,

1) Weger, Chem. Rev. 1897, **4**, 315. — 2) Weger, Chem. Rev. 1898, **5**, 141; Ztschr. f. angew. Chem. 1898, **11**, 490 u. 507. — 3) H. K. Miller, Journ. am. chem. soc. 1898, 428. — 4) Weger, Chem. Rev. 1898, **5**, 249/250.

so sind die 118 Teile nicht aus 100, sondern nur aus 92,3 Teilen Öl entstanden und so ergibt sich die tatsächliche Sauerstoffzunahme zu $7,7 + 18 = 25,7$ Teilen.

Wenn das Glastafelverfahren auch nicht den erhofften Erfolg brachte, so ist es doch geeignet, den Prozeß der Sauerstoffabsorption annähernd zu verfolgen und die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs, wenn auch nicht genau, zu bestimmen. Daher wird dieses Verfahren heute noch in der Praxis angewendet.

Ein präzises Merkmal in der Größe der Gewichtszunahme konnte nicht nachgewiesen werden, weder bei Ölen noch bei Firnissen. Die Unterschiede bei den verschiedenen Ölen (auch bei Verfälschungen) waren ihrerseits nicht so, daß sie zur Beurteilung herangezogen werden konnten, andrerseits die Abweichungen bei ein und demselben Öl größer, als daß man daraus Schlüsse ziehen könnte, z. B. auf Verfälschungen.

Im Gegensatz hierzu fand Orlow[1]), daß das Trockensein schon bei ca. 12 Proz. Gewichtszunahme eintritt, letztere aber dann noch bis zu 15 bis 16 Proz. weitergeht. Friend und Davison[2]) glauben sogar, daß Leinöl schon bei halber Gewichtszunahme (also 8—9 Proz.) trocken ist.

Da die Beurteilung der Trockenkraft eines Firnisses stark abhängig ist von der Art der Trocknung, so wird vorgeschlagen, die Versuche in folgender Weise vorzunehmen[3]). Auf eine gut gereinigte Glasplatte bringt man eine gerade genügende Menge des vorher auf 25° erwärmten Firnisses und stellt die Platte dann in einem Winkel von 60° in einem auf der Seite stehenden Kasten von 9 Zoll Länge und Tiefe und 6 Zoll Breite. Die bestrichene Seite der Glasplatte ist nach außen gerichtet und der Überzug, in der eben beschriebenen Weise aufgestellt, vor Luftzug geschützt. Der Versuch wird in einem Raum ausgeführt, der eine Temperatur von 18° besitzt.

Neander[4]) schlägt vor, zur Bestimmung der Trockenfähigkeit von Firnissen die Methode von Amsel zu verwerten, jedoch mit der Abänderung, daß man 5 g Firnis auf eine Glastafel von 5 cm Durchmesser bringt und die Tafel dann in einen Winkel von 45° aufstellt.

Ein ähnliches Verfahren ist festgelegt in den Anforderungen, welche das amerikanische Flottendepartement[5]) an einen guten Leinölfirnis stellt. Danach läßt man den Firnis über eine um 30° geneigte Glasscheibe herablaufen; was haften bleibt, muß bei 15—25° innerhalb 12 Stunden trocknen, ohne klebrig zu sein.

Gawalowski[6]) wollte die Sauerstoffzahl und die Kohlensäurezahl genau ermitteln, indem er das zu untersuchende Öl auf ein genau gewogenes Platinband aufstrich, dieses in einer Trockenröhre wog, durch welche er 2 bis 3 Wochen lang kalte, getrocknete, von Kohlensäure freie Luft leitete, und die Luft nach dem Passieren des Rohres quantitativ auf ihren Gehalt an Wasser und Kohlensäure untersuchte. Diese Methode ist, auch wenn die Resultate genau sein sollten, doch reichlich umständlich und zeitraubend.

Einen anderen Weg zur Bestimmung der Sauerstoffzahl schlug Sabin[7]) ein. Er überzog 6 Kolben auf der Innenseite mit einer dünnen Ölschicht, schaltete sie hintereinander und leitete 2 Monate lang gereinigte, trockene Luft hindurch. Die Resultate, die er erhielt, waren andere als er erwartet

---

1) Orlow, Chem. Zentralbl. 1912, I, 861. — 2) Friend u. Davison, Chem.-Ztg. 1912, **36**, 915. — 3) Oil and Colorm. Trades Journ. 31, Heft 446. — 4) Neander, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 52. — 5) Chem. Umschau 1917, **24**, 55. — 6) Gawalowski, Chem. Rev. 1898, **5**, 9. — 7) Sabin, Journ. soc. chem. ind. 1906, **25**, 578.

hatte, denn die Gewichtszunahme der einzelnen Kolben war sehr unregelmäßig, sie schwankte zwischen 10,1 Proz. und 25,5 Proz.

Derselbe Forscher[1]) untersuchte später die Gewichtszu- und -abnahme, die gekochtes und ungekochtes Leinöl beim Trocknen erlitt. Bei rohem Öl wurde das Maximum der Zunahme mit 16—18 Proz., bei gekochtem mit 13 Proz. in 6—7 Tagen erhalten. Die Gewichtsabnahme verlief bedeutend langsamer. Nach 8 Monaten betrug die Gewichtsvermehrung noch 2 Proz.

Nächst dem Glastafelverfahren ist die bekannteste Methode, die Sauerstoffaufnahme bei der Oxydation der Öle zu bestimmen, die Probe von Livache[2]). Die Ausführung ist kurz folgende:

Man fällt ein Bleisalz mit Zink, wäscht das metallische Blei mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknet es im Vakuum. Dann breitet man 1 g Blei auf einem Uhrglas aus und tropft höchstens 0,6—0,7 g Öl so auf das Blei, daß jeder Tropfen allein zu stehen kommt. Die Gewichtszunahme soll meist nach 18 Stunden beginnen und bei trocknenden Ölen in spätestens 3 Tagen beendet sein. Bei nichttrocknenden Ölen soll sie erst nach 4—5 Tagen beginnen. So fand Livache für

Leinöl	nach 2 Tagen	eine Gewichtszunahme	von	14,3 Proz. max.
Mohnöl	„ 2 „	„ „	„	6,8 „ „
Rüböl	„ 7 „	„ „	„	2,9 „ „

Im allgemeinen betrugen die nach dieser Methode festgestellten Sauerstoffzahlen für Linolsäure 11 und für Leinöl 14—16.

Die Resultate von Livache wurden von Chenevrier bestätigt, dagegen fand Lippert[3]) nach der gleichen Methode bei frischem Leinöl Sauerstoffzahlen zwischen 17 und 19 und bei altem zwischen 15 und 16.

Weger[4]) prüfte die Versuche von Livache nach und fand, daß einerseits das Blei allein schon, wenn auch nur eine geringe Menge Sauerstoff aufnimmt, andrerseits aber die von Livache benutzte Bleimenge viel zu gering ist, und man ungefähr an Blei das Zehnfache des Gewichts des Öles nehmen müsse. Weger wies auch nach, daß die Periode, in welcher das Öl nach Ansicht von Livache die Sauerstoffaufnahme beendet hat, sehr bald von einer Gewichtsabnahme abgelöst wird (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2.
Gewichtszunahme von Leinöl nach Weger[5]).

Gewichtszunahme nach	Engl. Leinöl	Maler-Leinöl	Ind. Leinöl	Lackleinöl
1 Tag	13,7 Proz.	11,6 Proz.	11,4 Proz.	12,3 Proz.
2 Tagen	14,1 „	11,9 „	12,2 „	13,0 „
10 „	15,0 „	12,8 „	13,8 „	14,0 „
53 „	18,9 „	17,3 „	18,1 „	18,3 „
85 „	21,3 „	20,2 „	20,4 „	20,7 „

Bei 4 gleichzeitig angestellten Versuchen mit Leinöl war während 53 Tagen Gewichtszunahme erfolgt und noch nicht beendet. Die Reaktion erfolgt nicht

1) Sabin, Journ. ind. eng. chem. 1911, Bd. III, S. 84. — 2) Livache, Compt. rend. 1883, **96**, 260; Monit. scientif. 1883, **13**, 263. — 3) Lippert, Ztschr. f. angew. Chem. 1897, **10**, 435. — 4) Weger, Chem. Rev. 1898, **5**, 246/247. — 5) Weger, Chem. Rev. 1898, **5**, 248.

gleichmäßig und ist von Atmosphärilien abhängig. Weger machte nun Versuche mit Pflanzenkohle, welche aber schwer zu konstantem Gewicht zu bringen war und sich insofern als unbrauchbar erwies, als die Gewichtszunahme des Öles nur gering blieb. Günstiger fielen Versuche aus, welche er mit Bleiglätte und Mennige ausführte, die er durch Stehenlassen an der Luft konstant gemacht hatte. Die Gewichtsmaxima wurden in 4 Tagen erreicht, auch stimmten die Zahlen gut überein, blieben allerdings niedriger (17—18 Proz.) als die beim molekularen Blei und dem Glastafelverfahren erhaltenen.

Lippert[1]) prüfte die Methode von Livache nach, fand sie unbrauchbar und ersetzte darauf das Blei durch Kupferpulver. Die vom Kupfer allein absorbierte Menge Sauerstoff war so gering, daß sie nicht ins Gewicht fiel. Er fand, daß das metallische Kupfer die Sauerstoffaufnahme energisch beförderte und selbst dabei auch angegriffen wurde.

Eine Modifikation der Probe von Livache geben Liverseege und Elsdon[2]) an. Danach verfährt man am besten folgendermaßen: Bleiglätte wird fein gepulvert, durch ein Sieb Nr. 40 gestrichen und bei 20°—21° im Exsikkator über Nacht getrocknet. Etwa 10 g hiervon werden in eine Neusilberschale von 3 Zoll Durchmesser und 1 Zoll Höhe mit flachem Boden eingewogen und etwa 0,7—0,9 g Öl hinzugefügt. Hierzu werden 5 ccm Dimethyläther (spez. Gew. 0,720) gegeben und darauf die Bleiglätte durch Anstoßen der Schale zu einer gleichmäßigen Schicht ausgebreitet, die Schale darauf in einen Exsikkator gestellt und nach 1, 2, 3 und mehr Tagen gewogen, bis Gewichtskonstanz, bzw. -abnahme eintritt. Die Gewichtszunahme wird ausgedrückt in Prozenten des angewandten Öles.

Fox hat 1 g Leinöl und 0,5 g frisch gefälltes Blei in einem mit Sauerstoff gefüllten und dann zugeschmolzenen Glasrohr auf 104° erhitzt und den nicht aufgenommenen Sauerstoff bestimmt; er fand so Sauerstoffzahlen zwischen 18,0 und 26,6.

Borries[3]) hat die Methode von Livache dahin abgeändert, daß er eine gewogene Menge Leinöl zusammen mit Bleipulver auf den Boden eines mit Sauerstoff gefüllten Kolbens brachte, der mit einer Hempelschen Bürette verbunden war, so daß das Volumen am Endiometer abgelesen werden konnte. Nach 9stündiger Versuchsdauer und bei Temperaturen von 40°—80° wurden Sauerstoffzahlen von 11,6—15 gefunden. Als Borries das Bleipulver durch Braunsteinpulver ersetzte, erhielt er bei 60° die Sauerstoffzahl 25,86 und bei Anwendung von borsaurem Manganoxyd nach 9 Stunden bei 50° die Sauerstoffzahl 24,4 und bei 60° sogar 26,96.

Man hat außer nach dem Glastafelverfahren und der Methode von Livache die Sauerstoffzahlen noch nach einem dritten Verfahren festzustellen versucht, nämlich dadurch, daß man das zu untersuchende Öl auf voluminöse Verteilungskörper brachte und die Gewichtszunahme ermittelte. Schon vor Mulder versuchte Vogel[4]), die Sauerstoffzahl des Olivenöls dadurch festzustellen, daß er Baumwolle damit tränkte und nach dreimonatlicher Einwirkung des Luftsauerstoffs die Gewichtszunahme ermittelte. Er fand die Sauerstoffzahl 4,7 für Olivenöl. Olsen und Ratner[5]) verteilten Leinöl auf Glas-

1) Lippert, Chem. Rev. 1899, **6**, 55. — 2) Liverseege u. Elsdon, Journ. soc. chem. ind. Bd. 31, ref. Chem. Rev. 1912, **19**, 109. — 3) Borries, Inaug.-Diss., Leipzig 1902. — 4) Vogel, Pol. Ztg. 1860, 1007. — 5) Olsen u. Ratner, Chem. Ztg. 1912, **36**, 1188.

wolle und setzten es einem Strome gereinigter Luft aus. Nach 14 Tagen fanden sie einen Verlust von 1,87 Proz. C und 14,75 Proz. H, dagegen eine Zunahme von 37,80 Proz. O. Die Angabe erscheint unwahrscheinlich hoch.

Fahrion ließ Lederstücke voll Leinöl saugen und bei Zimmertemperatur einige Wochen liegen. Das oxydierte Öl zog er dann mit Äther aus, analysierte es und fand eine Zunahme der Refraktometerzahl n_{D15} von 0,934 bis 0,995, der Sauerstoffzahl von 13 bis 25, und der Verseifungszahl von 191,1 bis 196.4, dagegen eine Abnahme der Jodzahl von 183 bis 127. Eine Probe Leinöl, die Fahrion auf einem Porzellanteller ausbreitete, war nach dieser Zeit vollkommen fest und nahezu unlöslich in Äther geworden. Später hat Fahrion[1]) eine Methode ausgearbeitet, nach welcher die Gewichtszunahme durch Wägung von Baumwollgarn ermittelt wird, auf dem sich das Öl in feiner Verteilung befindet. Unter der Bezeichnung „Baumwollgarnmethode" ist dieselbe bekannt und in Gebrauch.

Taverne[2]) oxydierte Sojaöl nach der Fahrionschen Methode, indem er es auf Baumwolle verteilte, unter Glas vor Staub schützte und bei Zimmertemperatur (58° F) nicht dem direkten Sonnenlicht aussetzte. So fand er nach 17 Tagen eine Gewichtszunahme von 8,9 Proz. bzw. 9,1 Proz. gegen 13 Proz., die Fahrion nach 10 Tagen und 17 Proz., die Weger und Meister beim Glastafelverfahren nach 5 Tagen fanden. Daß die Resultate bei der Baumwollgarnmethode erheblich niedriger sind als beim Glastafelverfahren, hat nach Taverne seinen Grund darin, daß die flüchtigen Produkte bei der Baumwolle besser entweichen können als bei Verwendung von Glastafeln. Taverne wiederholte seine Versuche mit Sojaöl, dem er 25 Proz. Linolensäure zugemischt hatte und fand nach 9 Tagen bereits eine Gewichtszunahme von 12,7 Proz., während reines Leinöl nach 8 Tagen 12,9 Proz. zugenommen hatte.

Holden und Radcliffe[3]) führten Versuche aus Leinöl zu oxydieren, indem sie 1 g Öl auf Baumwollstückchen verteilt in einer Gaswaschflasche einem langsamen Luftstrom aussetzten. Die Gewichtszunahme betrug in Übereinstimmung mit den Versuchen Wegers 17—18 Proz. Beim Erhitzen des getrockneten Öles auf 100° ging die Gewichtszunahme auf 1—3,5 Proz. zurück. Diese Autoren fanden außerdem, daß die Gewichtszunahme bei Ausführung des Versuches bei höherer Temperatur beständig geringer wird; so betrug sie bei 100° nur noch 7 Proz., bei 150° war sie gleich Null.

Steerweg[4]) verwendet Filtrierpapier als Verteilungskörper und fand für Leinöl Sauerstoffzahlen höher als 18. Gleichfalls mit Hilfe von Filtrierpapier versuchte Steensdrup[5]) (a. a. O. Steenberg genannt) die Trockenkraft von Leinölfirnis zu prüfen. Die Methode ist kurz folgende:

Filtrierpapierstreifen werden an einem Ende fest aufgehängt, mit dem anderen tauchen sie gleichmäßig in kleine die zu erprobenden Firnisse enthaltende Schalen. Man notiert nun in gleichen Zeitintervallen, wie weit die einzelnen Firnisse in den durch Bleistiftlinien in eine Anzahl gleicher Teile eingeteilten Streifen aufgesogen werden. Stellt man die aufgezeichnete Wahrnehmung graphisch dar, so bekommt man ein Bild von der Trockenfähigkeit der Firnisse. Ein Firnis, der sich durch ein höheres Sauerstoff-Absorptionsvermögen auszeichnet, wird nämlich nicht sehr hoch hinaufsteigen, da derselbe während des Trocknens, bzw. während der rascher fortschreitenden

---

1) Fahrion, Farben-Ztg. 1911/12, **17**, 2689. — 2) Taverne, Inaug.-Diss. d. techn. Hochschule Delfft 1913. Zeitschr. f. ang. Chem. 1915, **28**, I, 249. — 3) Holden u. Radcliffe, Chem. Umschau 1918, **25**, 143. — 4) Steerweg, Ztschr. f. angew. Chem. 1905, **18**, 95; Farben-Ztg. 1906/7, **12**, 669. — 5) Steensdrup, Farben-Ztg. 1905/06. **11**. Nr. 31; Chem. Rev. 1906, **13**, 143.

Sauerstoffabsorption von den Fasern des Papiers nicht mehr aufgenommen werden kann. Vorbedingung ist, daß man zu allen Versuchen sich des gleichen Papiers bedient und die Streifen aus dem Bogen auch stets in der gleichen Richtung schneidet. Die Versuche werden sehr beeinflußt durch die verschiedene Konsistenz der Firnisse.

Welches von all den beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Sauerstoffabsorption beim Trockenprozeß der Öle das beste ist, ist schwer zu entscheiden. Die Methode von Livache ist ungenau und unzuverlässig. Bessere Resultate ergibt schon das Glastafelverfahren, das auch in der Praxis viel angewendet wird. So stellt z. B. das Amerikanische Flotten-Departement[1]) an einen guten Leinölfirnis folgende, die Trockenfähigkeit betreffenden Anforderungen: „Man läßt den Firnis über eine 30° geneigte Glasscheibe hinablaufen; was haften bleibt, muß bei 15°—25° innerhalb 12 Stunden trocknen, ohne klebrig zu sein.“ Die Fahrionsche Methode mit Baumwolle als Verteilungskörper bietet besonders zwei Vorteile, einerseits die Möglichkeit, größere Ölmengen anzuwenden, andererseits gestattet sie auch die Verseifung des oxydierten Öles und nähere analytische Untersuchungen der Autoxydationsprodukte, da Baumwolle gegen alkoholische Lauge beständig ist. Allerdings weist die Methode auch einen Nachteil auf, nämlich den der äußerst schweren Feststellbarkeit des Moments des Trockenseins.

Wenn die Bestimmung der Sauerstoffzahl für die Praxis irgendwelchen Wert haben soll, so bedarf es der Ausarbeitung eines konventionellen Verfahrens, welches gestattet, die Bestimmungen unter stets gleichen Bedingungen vorzunehmen. Es besteht bereits ein derartiges konventionelles Verfahren[2]), das aber den Mangel der Ungenauigkeit und Abhängigkeit von Zufällen aufweist.

Schließlich sind noch zwei Versuche zur Bestimmung einer genauen Sauerstoffzahl zu erwähnen. Wilson[3]) konstruierte einen zur schnellen Bestimmung der Sauerstoffaufnahme von Ölen geeigneten Apparat, in welchem 0,2 g Öl mit 3 g Kieselgur 1 Stunde bei 100° unter Luftabschluß erhitzt werden und alsdann nach Wiederherstellung der Anfangstemperatur die durch Oxydation des Öles bewirkte Druckabnahme mittels eines besonderen Druckmessers festgestellt wird. Mit Hilfe dieses Apparates ermittelten Wilson und Heaven[4]) die Sauerstoffabsorption von Lein-, Mohn-, Cotton-, Sesam- und Olivenöl.

Die zweite und vielleicht exakteste Methode zur Bestimmung des Sauerstoffes stammt von Krumbhaar[5]), der sich zur Ausführung der Bestimmung der in Abb. 1 abgebildeten Apparatur bedient.

Das U-Rohr A enthält die auf Filtrierpapier verteilte, gewogene Menge des zu untersuchenden Öles. Zweckmäßig taucht man dieses U-Rohr während des Versuches in ein Wasserbad von konstanter Temperatur (Krumbhaar benutzt 30°), dann läßt man einen langsamen, trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom durch den Apparat streichen. Am Ende des Versuches wird die Luft durch gereinigten Stickstoff verdrängt und darauf werden die Glashähne geschlossen. Nach dem Verlassen des mit dem Öl gefüllten U-Rohres passiert der Luftstrom ein stark erhitztes, mit Kupferoxyd gefülltes Rohr B, in welchem die noch nicht vollständig oxydierten, flüchtigen Reaktionsprodukte zu Kohlen-

1) Chem. Rev. 1917, **24**, 55. — 2) Vgl. ds. Hdb. Bd. I. S. 270ff. — 3) Wilson, Chem. Ztg. Rep. 1912, 495; Chem. Rev. 1913, **20**, 153. — 4) Wilson u. Heaven, Chem. Centralbl. 1912, II, 757; Journ. soc. chem. ind. 31, 565. — 5) Krumbhaar, Chem. Rev. 1913, **20**, 290.

viel Sauerstoff absorbieren wie die Glyceride; die Äthylester der freien Säuren nahmen auf zwei Atome J nur ein Atom O auf.

Bereits im Jahre 1898 sprach Weger[1]) die Ansicht aus, daß für die auf verschiedene Weise hergestellten Firnisse ein präzises Merkmal in der Gewichtszunahme nicht gegeben ist. „Man kann wohl vermuten, daß bei normalem Siccativgehalt niedrige Zahlen im allgemeinen auf einen geblasenen oder hoch erhitzten Firnis deuten, der mit einem nicht trocknenden Öl verfälscht sein kann, und daß hohe Zahlen auf einen kalt bereiteten evtl. mit Harz oder Harzöl versetzten Firnis hinweisen; indessen ist ein sicheres Kriterium hierfür nicht gegeben." Diese Ansicht Wegers besteht heute noch zu Recht; die Bestimmung der Sauerstoffzahl ist zwar ein brauchbares Mittel zur Feststellung der Eigenschaften eines Firnisses, aber irgendwelchen analytischen Wert besitzt sie nicht.

Oxydation der fetten Öle durch Luft, Sauerstoff, Ozon und mit Hilfe des ultravioletten Lichts.

Die Oxydation beim bloßen Stehen an der Luft tritt merkbar nur bei den trocknenden Ölen auf. Es ist eine bekannte Tatsache, daß diese, wenn sie längere Zeit der Luft und dem Licht ausgesetzt werden, sich oberflächlich mit einer allmählich fester und härter, schließlich trocken werdenden und nicht einmal mehr klebenden Haut überziehen. Diese feste Firnishaut verhindert aber bis zu einem gewissen Grade, daß die unter ihr befindliche Ölmasse ebenfalls der Einwirkung des Luftsauerstoffs unterliegt. Wenn auch infolge vielleicht monatelanger oder länger währender Oxydation dieselbe in der Oberflächenhaut selbst allmählich fortschreitet und somit auch langsam und in geringem Maße die ganze Ölmasse beeinflußt, so ist dieses Verfahren doch nicht dazu angetan, irgendwelche für die Praxis brauchbaren Resultate zu liefern. Man ging infolgedessen in den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts zuerst in England dazu über, die Öle zu blasen, d. h. man leitete Luft durch sie hindurch entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder zur Beschleunigung der Reaktion unter gleichzeitigem Erwärmen.

Das Blasen des Leinöls bewirkt besonders eine schnelle Oxydation und Abscheidung der darin enthaltenen Schleimstoffe. Eine sehr umfangreiche und interessante Arbeit über geblasenes Leinöl stammt von Ingle und Woodmansey[2]).

Die von England als geblasene Leinöle in den Handel gebrachten Produkte glaubte man anfangs direkt als Firnisse verwenden zu können, aber ohne Erfolg.

Weger[3]) stellte darauf ausführliche Versuche an, welche die Feststellung bezweckten, ob sich durch Blasen der Öle mit Luft praktisch brauchbare Firnisse erzeugen lassen würden. Er fand, daß bei kaltem Blasen auch nach 25 Stunden keine sichtbare Veränderung eintrat. Das Öl dickte weder ein, noch trocknete es schneller, schien also überhaupt keinen Sauerstoff aufgenommen zu haben. Anders verhalten sich die trocknenden Öle, sobald man sie erwärmt und dann bläst. Auf diese Weise behandelt dicken sie im

---

1) Weger, Chem. Rev. 1898, **5**, 213. — 2) Ingle u. Woodmansey, Journ. soc. chem. ind. 1920, **38**, 101; Mat. gr. 1920, 5466, ref. Chem. Umschau 1920, **27**, 140. — 3) Weger, Chem. Rev. 1898, **5**, 236.

allgemeinen in verhältnismäßig kurzer Zeit ein und gehen in einen firnisartigen Zustand über.

Bereits im Jahre 1871 ließ sich William Parnacott[1]) in Leeds (England) einen Apparat zur Oxydation der Öle durch Erhitzen und Blasen mit Luft patentieren. Dieser bestand aus einem Ölkessel mit einem damit verbundenen Gebläse zum Eintreiben kalter oder heißer Luft. Durch die Pressung, welche die Luft beim Überwinden des Öldrucks erleidet, findet eine Temperaturerhöhung des Öles statt. Hat z. B. das Öl schon eine Temperatur von 200° erreicht, so tritt kurz nach Beginn des Blasens eine Erhöhung auf 270°—280° ein, bzw. bei 40°—50° eine Erhöhung auf 110°—120°. Soll das Endprodukt ein möglichst helles Öl sein, so empfiehlt es sich, bei niedriger Temperatur mit möglichst großer Luftzufuhr und ohne Trockenmittel zu arbeiten. Allerdings wird dadurch die Dauer des Prozesses erheblich verlängert. Kommt es nicht auf die Helligkeit des Öles an, so verwendet man am besten abgelagertes Öl, das sich bei hoher Temperatur, bedeutender Luftzufuhr, und evtl. unter Zusatz von Sauerstoffüberträgern sehr schnell eindicken läßt.

Ein anderes Verfahren gibt Lewyak[2]) an, das er folgendermaßen beschreibt: Ein Kessel wird zu $^2/_3$ mit Öl gefüllt, welches mit Hilfe einer Dampfschlange auf 100° erwärmt wird. Dann wird das Öl drei Stunden gerührt, bis es genügend entfärbt ist, worauf man von unten allmählich Luft hindurchdrückt. Hierdurch und infolge der Erwärmung wird zunächst das im Öl enthaltene Wasser beseitigt, das zusammen mit einigen flüssigen Zersetzungsprodukten entweicht. Setzt man diese Prodezur etwa 14 Stunden fort, so soll der Kessel eine zähe Masse enthalten, die hell, glänzend und elastisch ist. Ob sich dieselbe als Firnis verwenden läßt, gibt der Verfasser nicht an.

Die Georg Schicht A.-G. in Aussig a/E.[3]) will fette Öle dadurch oxydieren, daß sie dieselben mit einem Siccativ und der doppelten Menge von wasserfreiem Na_2SO_4 versetzt und bei 110° in einer Trommel solange rotieren läßt, bis genügend Sauerstoff aufgenommen worden ist. Das Glaubersalz wird dann entweder mit Wasser oder das oxydierte Öl mit einem Fettlösungsmittel herausgelöst.

M. A. D. Cillard, fils, Paris[4]) oxydierten Öle, indem sie durch den das Öl enthaltenden, geschlossenen Apparat Luft saugten, so daß dieselbe von unten eintrat und sich oberhalb des Öles ein Vakuum bildete.

Ein Verfahren aus neuerer Zeit stammt von Kreybig[5]). Dieser bläst in einem mit Dampfheizung versehenen Kessel die Öle mit Luft. Das Verfahren unterscheidet sich aber dadurch von den bisher erwähnten, daß der Kessel mit einem porösen Material, z. B. Bimsstein oder Chamotte, ausgesetzt ist, das mit Oxyden der Eisengruppe imprägniert ist. Das Verfahren soll den Vorteil großer Billigkeit haben, da der Katalysator nur sehr selten und dann auf einfache Weise regeneriert wird.

Beim Blasen des Leinöls mit Luft ist es empfehlenswert, die Luft durch

---

1) Parnacott, Chem. Rev. 1901, **8**, 4. — 2) Lewyak, La revue de chim. ind. durch Oil, Paint and Drug Rep., ref. Chem. Rev. 1905, **12**, 250. — 3) Georg Schicht, A.-G. u. A. Eisenstein, Engl. Pat. Nr. 147661 v. 8. Juli 1920 und Nr. 148291 v. 9. Juli 1920, ref. Chem. Umschau 1921, **28**, 15. — 4) M. A. D. Cillard, fils, Paris, Les matières grasses, Jahrg. 2, Nr. 3; cf. Chem. Rev. 1909, **16**, 175. — 5) Kreybig, D.R.P. Nr. 274973, Chem. Rev. 1915, **22**, 42.

Filtrieren von allen organischen Substanzen zu befreien, da diese verkohlen und das Öl dunkel färben kann.

Es gibt sogar noch Patente aus den Nachkriegsjahren, die die Oxydation trockner Öle mit Luft oder Sauerstoff zum Gegenstand haben. So eines von Zollinger-Jenny[1]), die dem Öl durch ein Verteilungsmittel eine möglichst große Oberfläche geben und es dann der Wirkung von sauerstoffhaltigen Gasen (also Luft) aussetzen wollen. Als Verteilungsmittel sollen entweder Oxydationsprodukte des betreffenden Öles oder wasserlösliche, feste Stoffe wie NaCl oder dergl. dienen.

Um die Reaktion zu beschleunigen, kann man die Luft durch reinen Sauerstoff ersetzen. Versuche, die wiederholt in dieser Richtung angestellt worden sind, ergaben aber keine viel besseren Resultate, die dem erhöhten Preis entsprochen hätten. Infolgedessen ging man dazu über, den Luftsauerstoff zu aktivieren, d. h. man verwendete ozonisierte Luft. Diesen Versuchen ist größtenteils ein gewisser Erfolg nicht versagt geblieben, und auf diese Weise hergestellte Öle bzw. Firnisse werden besonders in den Fällen gern gebraucht, in welchen der Gehalt an Metallen oder Metallseifen unbequem oder schädlich ist und besonderer Wert auf helle Farbe des Öles gelegt wird.

Ein Verfahren zur Firniserzeugung gibt Ramage[2]) an, nach welchem das betreffende Öl mit Platinmohr versetzt, erhitzt und dann Ozon hindurchgedrückt wird. Auf diese Weise sollen sich sogar nichttrocknende Öle eindicken lassen und an der Luft in dünner Schicht zu harten, glänzenden und elastischen Häutchen auftrocknen. Das Erhitzen soll nicht unbedingt nötig sein. Das Verfahren[3]) ist inzwischen patentiert worden.

Ein Apparat zum Oxydieren der Öle mittels Sauerstoff oder Ozon ist von Rosenbaum, Rideal und Yarnold[4]) in London beschrieben worden. Dieser besteht aus zwei übereinander angeordneten Gefäßen, von denen das untere das durch Heizrohre erwärmte Öl enthält. Durch Einleiten von Sauerstoff bzw. Ozon wird das Öl oxydiert und gleichzeitig durch ein Steigrohr in das obere Gefäß gedrückt, von wo es abgelassen werden kann, oder aber wieder in das untere Gefäß zurückfließt und dem Prozeß von neuem unterworfen werden kann.

Nach einer Mitteilung von Andés[5]) sollen in Amerika transportable Vorrichtungen zur Erzeugung ozonisierter Luft in Gebrauch sein, welche sich an jede elektrische Leitung anschließen lassen. Die Apparate sollen sich in Wagen-, Automobilfabriken und dergleichen zur Beschleunigung des Trockenwerdens der Anstriche gut bewährt haben. Auch Pierron[6]) teilt mit, daß man in Amerika Leinöl mit Ozon eindickte und fertige Anstriche mit Ozon in 6 Std. zum Trocknen bringt.

Ausführliche Versuche über die Wirkung des Ozons auf Öl sind von Molinari, Soncini und Fenaroli[7]) angestellt worden. Diese Forscher

---

1) Zollinger-Jenny, Schweiz. Pat. Nr. 94236 vom 9. April 1919, ref. Chem. Umschau 1922, **29**, 381. — 2) Ramage, Chem. Ztg. 1901, **25**, 425 u. 1041. — 3) Ramage, D.R.P. Nr. 125139. — 4) Rosenbaum, Rideal u. Yarnold, D.R.P. Nr. 108633 vom 22. Aug. 1897, ref. Chem. Rev. 1900, **7**, 81. — 5) Andés, Neueste Erfind. u. Erfahrg., ref. Chem. Rev. 1919, **26**, 14. — 6) Chem. Zentralbl. 1921, IV, 251, Chem. Umschau 1921, **28**, 224. — 7) Molinari, Soncini, Fenaroli, Ber. 1906, **39**, 2735, ebenda 1907, **40**, 154; ebenda 1908, **41**, 2782, 2785, 2789, 2794; Annuario Societa chimica, 1906, **12**, 27.

fanden, daß die meisten Öle, besonders aber Leinöl, Ozon quantitativ absorbieren; auch die betreffenden Fettsäuren haben diese Fähigkeit unter gleichzeitiger Umwandlung in Ozonide. So stellten sie unter anderem fest, daß 1 Mol Oleïnsäure quantitativ 1 Mol O_3 absorbiert, ebenso Linolsäure, bei welcher aber 1 Mol Säure 2 O_3 aufnimmt. Molinari will sogar die Ozonzahl zur Unterscheidung doppelter und dreifacher Bindungen der aromatischen Säuren und Fettsäuren verwenden. Ungesättigte Fettkörper mit doppelter Bindung addieren für jede Doppelbindung quantitativ 1 Mol O_3, während Körper mit dreifachen Bindungen kein Ozon aufnehmen. Aromatische Verbindungen sollen Ozon nur bei wirklichen Doppelbindungen addieren, andernfalls ist die zentrische Formel anzunehmen. Stimmt die v. Hüblsche Jodzahl mit der Ozonzahl überein, so ist olefinische, ist sie dagegen größer als letztere, so ist Azetylenbindung anzunehmen. Molinari befindet sich mit diesen Ausführungen in Widerspruch mit Harries[1]), dem es gelang, z. B. aus Phenylpropiolsäure wohl charakterisierte Ozonide darzustellen.

Taverne[2]) versuchte mit Hilfe von Sauerstoff das Sojabohnenöl zu oxydieren. Er bediente sich dabei der von Genthe[3]) angegebenen Versuchsanordnung, erhielt aber erst nach einer Versuchsdauer von 30 Stunden das Endprodukt in Gestalt eines eingedickten Öles.

Für die Praxis hat die Verwendung des Sauerstoffs oder Ozons zur Oxydation der Öle bzw. zur Firniserzeugung keine sehr große Bedeutung erlangt; wahrscheinlich hat das einerseits seinen Grund in dem Erzeugungspreis des Sauerstoffs und der Tatsache, daß die auf diese Weise erzeugten Firnisse keine besonderen Vorteile gegenüber den durch Blasen mit gewöhnlicher Luft hergestellten zu bieten vermögen, andererseits aber in der schnellen und einfachen Art, Firnisse mit Hilfe von Sikkativen zu erzeugen.

Schließlich sind noch Versuche zu erwähnen, bei denen die Oxydation der Öle mit Hilfe des Lichts durchgeführt werden soll. Schon Cloez[4]) hat die oxydierende Wirkung des Lichtes auf Öle untersucht. Er ließ das Licht farblose, blaue, rote, grüne und gelbe Tafeln passieren und dann erst auf das Öl einwirken. Das Resultat dieser Versuche war, daß das farblose Licht die stärkste Oxydationswirkung zeigte, das gelbe die geringste. Besonders direktes Sonnenlicht wirkt sehr stark, wohl auch wegen der damit gleichzeitig auftretenden Wärmezufuhr, während Schatten verzögert. Ein dem diffusen Tageslicht ausgesetzter Firnis trocknet erheblich schneller, als ein im Dunkeln liegender.

Fokin[5]) stellte in zahlreichen Versuchen fest, daß das Licht — auch künstliches — imstande ist, die Oxydationsgeschwindigkeit zu erhöhen, sogar bei Gegenwart starker Katalysatoren.

Dieselbe Tatsache stellte auch Eibner[6]) fest. Im Dunkeln trocknen Leinölanstriche nur sehr langsam oder auch gar nicht. Bei Belichtung sind sie imstande, Sauerstoff sowohl als auch Wasser aus der Luft aufzunehmen.

In neuerer Zeit hat Wolff[7]) den Einfluß verschiedenfarbigen Lichtes auf das Trocknen von Lacken untersucht. Er fand, daß dieselben bei farb-

---

1) Harries, Ber. 1907, **40**, 4905, ebenda 1908, **41**, 1227 u. 3098; ebenda 1909, **42**, 446; Liebigs Ann. Bd. **343**, 311. — 2) Taverne, Inaug.-Diss. d. techn. Hochschule Delfft, 1913; Ztschr. f. angew. Chem. 1915, **28**, I, 249. — 3) Genthe, Ztschr. f. angew. Chem. 1906, **19**, 2087. — 4) Cloez, Chem. Rev. 1898, **5**, 2. — 5) Fokin, Ztschr. f. angew. Chem. 1909, **22**, 1494. — 6) Eibner, Farben-Ztg. 1920/21, **26**, 2397. — 7) Wolff, Farben-Ztg. 1918/19, **24**, 1119; ref. Chem. Zentralbl. 1919, IV, 375.

losem, blauem oder grünem Licht glatt, bei gelbem, orangenem und rotem Licht runzelig auftrockneten. Er glaubt daher, daß bei kurzwelligem Licht an der Oberfläche eine rasche Oxydation und unter dem Einfluß der aktinischen Strahlen rasche Polymerisation eintritt. Bei langwelligen, wenig aktinischen Strahlen dagegen wird an der Oberfläche die Oxydation rascher verlaufen, im Inneren aber die Polymerisation langsamer vor sich gehen. Die Volumenänderungen in den verschiedenen Zonen sind dann auch verschieden groß und verlaufen verschieden schnell. Dadurch treten Spannungen und Runzeln auf. Ragg[1]) hält die Befunde von Wolff noch nicht für beweisend für diese Ansichten. Er machte auf die mögliche Absorption der kurzwelligen Strahlen durch die Oberflächenschicht des betreffenden Lackes und auf die Wärmewirkung im roten Spektralteil aufmerksam.

Die ersten Versuche, die bereits bekannte, besondere chemische Aktivität der ultravioletten Strahlen bei der Oxydation der Öle auszunutzen, stammen von Genthe[2]). Er verteilte Leinöl auf plisséartig zusammengefaltetem Filtrierpapier und zwar 0,3 g so, daß auf 1 qcm etwa 1 mg Öl kam; das so getränkte Papier hing er frei in einem Kolben auf, den er mit Sauerstoff füllte und mit einem Manometer verband. Als Sperrflüssigkeit verwendete Genthe Paraffinöl und zur Absorption der im Verlauf der Oxydation sich bildenden Kohlensäure benutzte er festes Ätzkali, um so die wahre Sauerstoffzahl bestimmen zu können. Den Reaktionsverlauf stellte er graphisch dar, indem er die Zeiten als Abszissen, die Druckverminderung (in ccm Paraffinöl) als Ordinaten auftrug. Er fand, daß sämtliche Kurven zunächst in S-Form verliefen, d. h. in den ersten Tagen stieg die Kurve ziemlich flach an, die Sauerstoffabsorption war eine sehr allmähliche, nahm aber dann stark zu, so daß sich die Kurve steil aufrichtete; nach kurzer Zeit verlangsamte sich die Sauerstoffabsorption abermals und die Kurve verlief schließlich in einer Geraden. Weiter stellte er fest, daß reiner Sauerstoff die Reaktion beschleunigte, wenn man sie am Licht ausführte, während sie sich bei Lichtabschluß ganz bedeutend verlangsamte.

Diese Tatsache brachte nun Genthe auf den Gedanken, dieselbe Reaktion unter dem Einfluß der blauen, violetten und besonders der für das menschliche Auge nicht mehr wahrnehmbaren, jenseits des Violett liegenden, chemisch besonders aktiven, ultravioletten Strahlen der Quecksilberdampflampe, des sogenannten Uviollichts, zu wiederholen. Die Reaktion war bei Anwendung von Sauerstoff in etwa 24 Stunden beendet. Er fand als Durchschnittswert für die wahren Sauerstoffzahlen:

im zerstreuten Tageslicht	22,6
„ Uviollicht bei gew. Temperatur . . .	25,8
„ „ „ 95° (Luft)	26,5
„ „ „ 95° (Sauerstoff) . . .	34,7

Die Bildung von Ozon konnte Genthe bei seinen Versuchen nicht beobachten. Er fand, daß die Größe der Sauerstoffzahl mit der angewandten Temperatur schwankt, und daß die Sauerstoffaufnahme in reinem Sauerstoff beträchtlich höher ist als in Luft.

Die Gentheschen Versuche wiederholte Taverne[3]), fand aber insofern

1) Ragg, Farben-Ztg. 1918/19, **24**, 1308; ref. Chem. Zentralbl. 1919, IV, 375. — 2) Genthe, Ztschr. f. angew. Chem. 1906, **19**, 2087. — 3) Taverne, l. c.

abweichende Resultate, als bei ihm die Reaktion bis zur Beendigung der Sauerstoffaufnahme 45 statt 24 Stunden gebrauchte. Das Endprodukt war völlig gebleicht.

Auf Grund seiner Versuche hat Genthe ein Verfahren ausgearbeitet, das in dem Patentanspruch[1]) folgendermaßen beschrieben wird: „Das Verfahren bezweckt die Erzeugung von Firnissen aus trocknenden Ölen, welche die Nachteile der auf bisherige Weise hergestellten nicht aufweisen. Dies wird erreicht durch Verbindung mit einem beim natürlichen Trockenprozeß entstehenden Autokatalysator von peroxydartigem Charakter. Zur Erzeugung dieses Stoffes dienen Mittel, welche Peroxydbildung gestatten. Für solche wurde Belichtung durch kurzwelliges Licht wie Uviollicht unter Oberflächenentwicklung bei gleichzeitigem Luftzutritt und elektrolytischer Behandlung im Anodenraum in einem geeigneten Elektrolyten gefunden. Auf diese Weise werden typische Peroxyde erzeugt. Diese sind die Katalysatoren, die den Trockenprozeß beschleunigen, während alle anderen Trockenmittel nur Pseudokatalysatoren sind, die ihrerseits die Bildung jener beschleunigen".

Als Elektrodenmaterial verwendet Genthe Kohle, Braunstein oder Platin. Aus wirtschaftlichen Gründen und der Spannungsverhältnisse wegen soll aber der Gebrauch von Platinelektroden ratsam sein. Das erhaltene Öl soll die Eigenschaft haben, beim Aufstreichen schnell und gleichmäßig durch die ganze Schichtdicke hindurch zu erstarren, ohne Haut und Risse zu bilden. Die aufgetrocknete Schicht hat ein glänzendes, an Emaille erinnerndes Aussehen und ist nicht klebrig, sondern hart und gummiartig. Der Prozeß läßt sich durch Temperaturerhöhung beschleunigen.

Nach dem Gentheschen Verfahren wurde in der Chemischen Fabrik Marienhütte Gebr. Alberti in Langelsheim a. Harz gearbeitet. Die erzeugten Öle kamen unter dem Namen „Uviolöl" in den Handel. Der Arbeitsgang war folgender: Die Uviollampen mit Schutzgläsern aus Uviolglas (hergestellt von der Firma Schott u. Gen. in Jena[2])) tauchen in Bottiche mit Leinöl. Es befinden sich etwa 20 Lampen in jedem Bottich mit einem Inhalt von etwa 1000 kg Rohöl. Zunächst wird das Öl angewärmt (auf etwa 80°), darauf werden die Lampen angezündet und Luft in feiner Verteilung in das Öl eingelassen. Die Lampen selbst werden durch einen Luftstrom gekühlt. Die nun eintretende Reaktion erzeugt genug Wärme, so daß die künstliche Erwärmung weggelassen werden kann. Bei diesem Prozeß nehmen 100 kg Leinöl etwa 5 kg Sauerstoff auf. Um 100 kg Rohöl zu bleichen, sind etwa 6 Kilowattstunden erforderlich. Der Druck der einzublasenden Luft beträgt etwa 3 m Wassersäule. Das Verfahren soll außerordentlich ökonomisch und schnell arbeiten.

Später hat sich Genthe eine Verbesserung dieses Verfahrens[3]) patentieren lassen, die aber mehr das Bleichen der Öle als die Erzeugung von Firnissen bezweckt. Die Rentabilität der Gentheschen Verfahren soll zweifelhaft sein wegen des hohen Stromverbrauchs und der oft nur mangelhaften oder vorübergehenden Bleichung.

Die Ansicht Genthes, daß die ultravioletten Strahlen die Bildung von Peroxyden begünstigen, vertritt auch Desalme[4]).

1) Genthe, D.R.P. Nr. 195663 vom 6. Jan. 1906. — 2) Chem. Rev. 1908, **15**, 203. — 3) Genthe, D.R.P. Nr. 223419 vom 24. Aug. 1917. — 4) Desalme, Rev. chim. Ind. Jahrg. 20, Nr. 233, ref. Chem. Rev. 1918, **25**, 143.

Holden und Radcliffe[1]) pflichten ebenfalls dieser Ansicht bei, indem sie behaupten, ultraviolettes Licht wirke wie ein Sikkativ. Außerdem glauben diese Forscher, daß es die Fähigkeit habe, nichttrocknende Leinölanteile zu zersetzen. Die Angaben Genthes, daß die Autoxydation des Leinöls als eine Autokatalyse aufzufassen sei, und daß die Sikkative im Uviollicht unwirksam seien, fand Taverne[2]) bei einer großen Anzahl von Versuchen mit Sojabohnenöl nicht bestätigt. Er erhielt zwar bei der graphischen Darstellung des Oxydationsverlaufs ebenfalls S-förmige Kurven, welche aber seiner Meinung nach eine Autokatalyse nicht beweisen. Er steht daher auf dem Standpunkt, den übrigens auch Fahrion[3]) vertritt, daß der Trockenprozeß auf direkter Autoxydation beruht und die Sikkative nicht Pseudo-, sondern echte Katalysatoren sind. (Vgl. auch S. 57.) Auch nimmt Taverne eine neben der Autoxydation verlaufende Polymerisation und Kondensation an.

Oxydation der fetten Öle unter Anwendung von Katalysatoren bzw. Sikkativen.

Welche Bedeutung die Fähigkeit vieler Metalle hat, die Anlagerung von Atomen und Atomgruppen an organische Verbindungen befördern zu können, geht bereits aus dem Kapitel „Fetthärtung" (s. dieses Hdb. S. 193) hervor. Aber nicht nur die Reduktion, die Anlagerung von Wasserstoff an die Fette und Fettsäuren, wird durch metallische Katalysatoren erleichtert, sondern auch der umgekehrte Vorgang, die Oxydation.

Der erste, der die Katalyse kannte und auch bereits praktisch angewendet hat, war Döbereiner, dessen Feuerzeug eine inzwischen historisch gewordene Berühmtheit erlangt hat.

Zur Oxydation der Fette benutzte man anfangs die Metalle und Metallverbindungen, ohne den inneren Zusammenhang des Vorgangs zu kennen. Rein empirisch hatte man bereits festgestellt, lange bevor Scheele den Sauerstoff entdeckte, daß man die Trockenfähigkeit der Öle erhöhen könne, wenn man sie mit Metallverbindungen behandelte, von denen man heute weiß, daß sie imstande sind, Sauerstoff abzugeben.

Fougeroux de Bondaroy[4]) teilte in einem Aufsatz „Über die Kunst, das vergoldete und versilberte Leder zu verfertigen" mit, daß man Leinöl mit gleichen Teilen Glätte und Mennige kochen müsse, wenn man es in einen Firnis verwandeln wolle. Er nennt diese Substanz „Dessuccatif". Bei dieser Reaktion kommt hauptsächlich die sauerstoffabgebende Wirkung der Bleiglätte und der Mennige zur Anwendung; aber bereits in einer anderen, vom Vorstand des Hessischen Gewerbevereins herausgegebenen Vorschrift[5]) wird die sauerstoffabgebende Wirkung des Bleiweiß in Verbindung mit dessen katalytischer Fähigkeit benutzt, allerdings ohne daß man letztere damals kannte oder auch nur ahnte. Nach dieser Vorschrift sollte man Mohnöl nicht kochen, sondern es am besten mit Bleiweiß versetzen und an der Sonne stehen lassen. Es geht dann ein Teil des Bleioxyds in Lösung und erzeugt einen sehr guten

1) Holden u. Radcliffe, Chem. Umschau 1918, **25**, 143. Teilweise findet sich in der Literatur die Schreibweise Hilden u. Ratcliffe; richtig ist aber Holden u. Radcliffe. Vgl. Chem. Umschau, 1919, **26**, 86. — 2) Taverne, l. c. — 3) Fahrion, Chem. Umschau 1916, **23**, 128. — 4) Fougeroux de Bondaroy, Schauplatz d. Künste u. Handwerke, herausgegeb. von der Akad. d. Wissensch. zu Paris, übersetzt von J. H. G. Justi, 1762, p. 334. — 5) Verhandlg. d. großh. hess. Gewerbe-Vereins 1843 IV. Quartal.

Firnis. Bestätigt sind diese Angaben von Freudenvoll[1]). Damals wußte man noch nicht, daß sich hierbei fettsaures Blei bildet, welches ein „Sikkativ" ist, d. h. die Fähigkeit hat, die Sauerstoffanlagerung zu befördern. Diese Entdeckung wurde erst in neuerer Zeit gemacht.

Einen Begriff von der Wirkungskraft der Katalysatoren bei der Oxydation der Öle gibt folgendes von Sastry[2]) mitgeteiltes Versuchsresultat. „Zum Bleichen des Palmöls mittels Durchleiten von Luft ist eine Temperatur von 220° erforderlich. Setzt man aber nur 0,01 Proz. Kobalt- oder Nickelborat hinzu, so genügt eine Temperatur von 80—90° und eine Zeit von 3½ Stunden."

Das heute allgemein angewandte harzsaure Blei wurde bereits von Varrentrapp[3]) benutzt. Dieser Forscher schlug vor, Bleioxyd mit Harz zusammenzuschmelzen und es dann dem Öl zuzusetzen. Varrentrapp spricht auch als erster davon, daß die Wirkung dieser Metalle darin besteht, daß durch das Erhitzen des Öles Fettsäuren frei werden, die sich dann mit den Metallen zu Metallsalzen verbinden.

Jonas[4]) will einen besonders guten Firnis dadurch herstellen, daß er das bereits das Sikkativ enthaltende Öl mit Alkohol versetzt und dann anzündet. Das Anzünden der Öle beim Verkochen zu Firnis ist eine Manipulation, die früher vielfach angewandt wurde und vereinzelt vielleicht heute noch im Gebrauch ist. Jonas ist übrigens der Ansicht, daß die oxydationsfördernde Wirkung nicht dem Blei allein, sondern allen Schwermetallen zukommt.

Die erste Beobachtung der katalytischen Wirkung der Metalle bei der Öloxydation machte Chevreul, der feststellte, daß Leinöl schneller trocknet, wenn man es auf einer Bleiplatte der Oxydation unterwirft, als auf Porzellan und Glasplatten.

Ebensolange wie man Firnisse zur Herstellung bestimmter Produkte verwendet, ebensolange erzeugt man auch einen großen Teil dieser Firnisse mit Hilfe von Sikkativen.

Mulder[5]) gibt folgende Definition eines Sikkativs: „Ein Sikkativ ist eine Substanz, welche befähigt ist, die Trockenkraft trocknender Öle zu erhöhen". Diese Erklärung des Wesens eines Sikkativs hat ihre Richtigkeit bis auf den heutigen Tag behalten, man kann sie aber noch dahin erweitern, daß die Sikkative auch befähigt sind, halb- und nichttrocknenden Ölen eine, wenn auch begrenzte Trockenfähigkeit zu verleihen.

Es entsteht nun die Frage, ob die Metalle und Metalloxyde als solche Sikkative sind. Diese Frage muß verneint werden, denn die Fähigkeit, die Trockenkraft der Öle unmittelbar zu erhöhen, besitzen sie nicht, aber sie haben dieses Vermögen, sobald sie von den betreffenden Ölen bzw. von den in diesen enthaltenen Fettsäuren angegriffen und zu Seifen umgesetzt werden. Sie können aber auch auf andere Weise unmittelbar als Sikkativ wirken, insofern als sie den Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und somit den Trockenprozeß der Öle zu beschleunigen vermögen. In diesem Falle ist ihre Wirkung eine rein katalytische, z. B. bei der Probe von Livache (vgl. S. 8). In manchen Fällen ist es zweifelhaft, ob die Metalle auf diese oder auf jene Weise wirken.

---

1) Freudenvoll, Dinglers polyt. Journ. 1846, **101**, 79. — 2) Sastry, Pharm. Journ. and Pharmacist 1915, II, ref. Seif.-Sied.-Ztg. 1916, **43**, 328. — 3) Varrentrapp, Dinglers polyt. Journ. 1848, **106**, 348. — 4) Jonas, Arch. d. Pharm. 1848, **52**, 155. — 5) Mulder, l. c.

Als Sikkative verwendet man einerseits Metallverbindungen verschiedener Art, andererseits aber hat man auch andere Körper nichtmetallischen Ursprungs zur Erhöhung der Trockenkraft der Firnisse heranzuziehen versucht.

Was nun die aus Metallverbindungen bestehenden Sikkative anbetrifft, so kann man sie auf drei verschiedene Arten dem Firnis bzw. dem in Firnis überzuführenden Öl einverleiben.

1. Durch Kochen bei höherer Temperatur als 220⁰.
2. Durch Auflösen bei etwa 150⁰—200⁰.
3. Durch Mischen auf kaltem Wege.

Im ersten Falle bedient man sich vielfach der anorganischen Verbindungen der betreffenden Metalle, z. B. der Oxyde, Superoxyde, Borate u. a. m. Im Falle 2 und 3 aber verwendet man die Sikkative meistens in Form der fettsauren Metallsalze, und zwar sind es besonders die leinölsauren und harzsauren Salze, welche sich bewährt haben. Diese zeigen eine ausgezeichnete Trockenwirkung und es genügt, wenn man sie auf kaltem Wege oder bei mäßiger Temperatur gut mit dem betreffenden Firnis vermischt, während bei Anwendung der anorganischen Metallverbindungen diese stark mit dem Öl verkocht werden müssen; denn durch das Kochen müssen sie von den im Öl enthaltenen Fettsäuren bzw. deren Glyzeriden angegriffen und zu fettsauren Salzen umgesetzt werden, die nun ihrerseits erst die Trockenwirkung befördern. In weitaus der Mehrzahl der Fälle verfährt man in der Praxis nach Fall 2 oder 3.

Aber nicht alle Metalle bzw. deren anorganische oder organische Verbindungen haben die Fähigkeit, den Trockenprozeß in gleicher Weise herbeizuführen oder zu beschleunigen. Wie es einerseits solche gibt, welche in dieser Beziehung außerordentlich aktiv sind, gibt es andererseits auch Metalle, die träge sind, oder dem Trockenprozeß gegenüber sich indifferent verhalten, ja sogar ihn hindern. Die Art und Schnelligkeit des Trocknens eines ein metallisches Sikkativ enthaltenden Firnisses hängt sowohl von der Art des Metalles und der Art des mit dem Metall verbundenen Radikals, als auch von der Menge des angewandten Sikkativs und von äußeren Einflüssen ab.

Auch die Beschaffenheit des Öles spielt dabei eine Rolle. So weist z. B. Morell[1]) darauf hin, daß der Luftsauerstoff nur an der Oberfläche der Öle absorbiert werden kann, daß er also nicht in das Öl hinein diffundiert. Das tun nur die primären Autoxydationsprodukte, die also gewissermaßen nur Förderungs- und Beförderungsmittel für die Sauerstoffaufnahme sind. Infolgedessen wird einerseits die Öloberfläche von maßgebendem Einfluß für die Sauerstoffaufnahme sein, andrerseits aber auch die Viskosität des Öles.

Wiederholt haben namhafte Forscher die Trockenwirkungen der Metalle miteinander verglichen; so z. B. Fokin[2]), der eine große Anzahl von Metallen untersuchte und folgende Reihe aufstellte, geordnet nach der Fähigkeit, den Trockenprozeß zu beschleunigen:

1. Co, Mn, Cr, Ni, Pt, Pd.
2. Ba, Pb, Ce.
3. Fe, Hg, Bi, Cu, Zn, U.

---

1) Morell, Journ. soc. chem. ind. 1920, **39**, 153, ref. Chem. Umschau 1920, **27**, 218.
2) Fokin, Ztschr. f. angew. Chem. 1909, **22**, 1451 ff., 1492 ff.

Die unter 3. genannten Metalle sollen so gut wie indifferent sein. In Fällen, in welchen die unter 1. und 2. aufgeführten Metalle imstande sind, Reduktionen hervorzubringen, ist ihre Reihenfolge gerade umgekehrt.

Zu stark von den Befunden Fokins abweichenden Resultaten kamen Mackey und Ingle[1]). Diese Forscher tränkten 7 g eines Gemisches von Wolle und Baumwolle mit 14 g Leinöl bzw. Olivenöl, dem sie 2 Proz. Metallseife hinzufügten, leiteten dann im Mackeyschen Ölprüfer Luft darüber, stellten mittels eines in dem Wollbausch steckenden Thermometers die Temperaturerhöhung fest und die Zeit, innerhalb welcher die Temperatur auf 200° stieg und der Wollbausch sich beim nachherigen Liegen an der Luft entzündete. Auf diese Weise erhielten sie folgende Reihe der Metalle, geordnet nach ihrer Fähigkeit, diesen Vorgang zu beschleunigen:

Co (III), Mn, Ni, Ce, Pb, Cr, Fe, U, Na, Bi, Ag, Zn, Th, Hg, Al.

Sie versuchten, eine Beziehung zwischen der katalytischen Wirkung dieser Metalle und dem Atomgewicht bzw. periodischen System der Elemente zu finden, aber ohne Erfolg.

Die bei dieser Versuchsanordnung stattfindenden Umsetzungen beruhen sehr wahrscheinlich nicht nur auf Oxydation. Es fällt besonders die Stellung des Ni, Cr und Na in obiger Reihe auf, die gar nicht mit den Befunden andrer Forscher übereinstimmt. Wie vor allem das Natrium als Sikkativ wirken soll, ist nicht erklärlich. Außerdem würde es zweckentsprechender gewesen sein, wenn die Sikkative im Verhältnis zu den Atomgewichten des betreffenden Metalles hinzugefügt worden wären.

Zu den Versuchen dieser beiden Forscher hat sich Fahrion[2]) ausführlich geäußert.

Eine sehr umfangreiche Arbeit über das Verhalten der Metalle beim Trockenprozeß hat Meister[3]) veröffentlicht. Er untersuchte 17 verschiedene Metalle, nämlich: Mn, Pb, Zn, Ca, Co, Cu, Fe, Sr, Cd, Ni, Al, Mg, Ba, Sn, Cr, Hg, Bi und fand, daß sie alle in Form präzipitierter, harzsaurer Salze in Leinöl aufgelöst, mehr oder minder beschleunigend auf den Trockenprozeß einwirken.

In einer weiteren Arbeit[4]) teilt derselbe Autor außerdem Resultate seiner Untersuchungen über die Trockenwirkung der drei Edelmetalle Silber, Gold und Platin mit. In obiger Reihe, in welcher Meister die Metalle soweit wie möglich nach ihrer Wirkungskraft geordnet hat, ist das Silber und Platin zwischen dem Eisen und Strontium und das Gold zwischen dem Nickel und Aluminium einzufügen. Quecksilber und Wismut haben so gut wie gar keine beschleunigende Wirkung.

Ülzer und Deisenhammer[5]) verglichen die Trockenwirkung der Resinate des Mangans und Bleis und einiger seltener Metalle bzw. Erden. Sie stellten Trockenversuche an mit Cer, Neodym, Praseodym, Lanthan, Ytterbium und Thor und fanden, daß die Trockenwirkung des Cers der des Bleis nur wenig nachsteht, die der übrigen seltenen Erden dagegen äußerst gering ist.

---

1) Mackey u. Ingle, Journ. soc. chem. ind., ref. Ztschr. f. angew. Chem. 1917, **30**, II, 341. — 2) Fahrion, Chem. Rev. 1916, **23**, 125. — 3) Meister, Farben-Ztg. 1909/10, **14**, 153ff. — 4) Meister, Farben-Ztg. 1909/10, **14**, 731ff. — 5) Ülzer und Deisenhammer, Chem.-techn. Mittlg. d. Versuchsanst. d. k. u. k. Staatsgewerbeschule, Wien 17, 1911, Bd. 1, S. 1, ref. Chem. Rev. 1911, **18**, 310.

C. E. Waters[1]) fand, daß sogar Mineralöle, wie sie als Schmieröle, Zylinder- und Transformatorenöle gebraucht werden, katalytisch oxydiert werden können; und zwar fand er, daß Phosphorbronze, Messing und Cu sehr stark die Oxydation beschleunigen, Stahl, Gußeisen, Ni und Cr dagegen nur wenig und Zn und Al gar nicht. Die Zersetzung von Turbinenölen, Schlammbildung von Transformatorenölen und die Ölablagerungen in Verbrennungskraftmaschinen sollen darauf zurückzuführen sein. Es ist aber wahrscheinlich anzunehmen, daß in diesen Fällen noch eine Reihe andrer Vorgänge die Oxydation begleitet.

Bis vor wenigen Jahren kamen als Trockenstoffe fast ausschließlich die fettsauren Salze des Bleis und Mangans in Betracht, und erst später entdeckte man die bei weitem überlegene Trockenkraft des harzsauren und leinölsauren Kobalts. Wurde, wie bereits oben gesagt, das Blei bzw. seine Oxyde als erstes Metall bei der Firnisbereitung überhaupt benutzt, so waren die fettsauren Bleisalze die ersten in der Praxis angewendeten Trockenstoffe dieser neuen Klasse. Aber fast gleichzeitig begann man auf die guten Trockenwirkungen des Mangans aufmerksam zu werden.

Fast unübersehbar ist die Anzahl der Publikationen, die über Blei- und Mangantrockenstoffe und damit zusammenhängende Fragen erschienen sind. Lippert, Weger und in neuerer Zeit besonders Bottler, Fahrion und Meister haben Untersuchungsergebnisse in so großer Anzahl über dieses Gebiet veröffentlicht, daß es zu weit führen würde, alle diese Arbeiten hier aufzuführen.

Weger[2]) zählt 14 verschiedene Blei- und Mangantrockenstoffe auf, welche er auf ihre Trockenwirkung untersucht und verglichen hat und Charitschkoff[3]) teilt dieselben in zwei Klassen ein, nämlich

1. die anfangs angewandten Blei- und Manganverbindungen, wie Oxyde, Superoxyde, Acetate, Borate, Oxalate und Carbonate und

2. die Verbindungen mit anderen organischen Säuren, wie Öl-, Palmitin-, Leinöl- und Harzsäure.

Steenberg[4]) untersuchte Blei- und Manganfirnisse auf ihr Trockenvermögen bei verschiedenem Metallgehalt. Er stellte fest, daß ein Manganfirnis umso langsamer Sauerstoff aufnimmt, je mehr Manganoxyd er enthält. Die Mindestgrenze liegt aber bei 0,1 Proz. MnO. Bezüglich der Bleifirnisse konstatierte er, daß diese im allgemeinen umso schneller trocknen, je mehr PbO sie enthalten, jedoch nur bis zu einer gewissen Höchstgrenze. Die Prüfung kombinierter Bleimanganfirnisse ergab, daß diese wesentlich schneller Sauerstoff aufnehmen, als die nur Blei oder nur Mangan enthaltenden und daß außerdem die größte Trockengeschwindigkeit eintritt bei sehr geringem Mangangehalt neben ungleich größerem Bleigehalt.

Petrow[5]) untersuchte die Trockenkraft von Firnissen, welche er aus rohem Leinöl und harzsaurem Mangan bereitete und fand, daß dieselben wohl anfangs gut und schnell trockneten, doch im Laufe der Zeit beträchtlich an Trockenfähigkeit einbüßten.

Fellers[6]) fand, daß beim Sojabohnenöl die wolframsauren Salze einiger

---

1) Waters, Journ. ind. eng. chem. 1921, **13**, 901, ref. Chem. Umschau 1922, **29**, 56. — 2) Weger, Chem. Rev. 1898, **5**, 1. — 3) Charitschkoff, Trudy bak. otd. Imp. russk. techn. Obchtsch, XIV, 1899, 386; ref. Chem. Rev. 1901, **8**, 13. — 4) Steenberg, Farben-Ztg. 1907/08, **13**, 669. — 5) Petrow, Westnik. shirow. prom. 1907, Bd. 8, S. 10, 56, 72, ref. Chem. Rep. 1907, Nr. 83. — 6) Fellers, Journ. ind. eng. chem. 1921, 689, ref. Farben-Ztg. 1921/22, **27**, 323.

Metalle, z. B. des Mn und Pb, besonders wirksame Trockenstoffe sind. Die Angaben scheinen bisher nicht nachgeprüft zu sein. Wenn sie wirklich zutreffend sein sollten, so wäre hier ein Fall, wo nicht nur das Metall, sondern auch das Säureradikal beim Trockenprozeß eine wesentliche Rolle spielt. Aber das wäre auch nicht weiter verwunderlich, da in diesem Fall das Säureradikal ein weiteres Metall, eben das Wolfram, enthält, das für sich und vielleicht noch mehr in Verbindung mit Pb oder Mn den Trockenprozeß des Sojabohnenöles scheinbar befördern kann.

Lippert[1]) stellte fest, daß ein Firnis, der wenig Mangan enthielt, an feuchter Luft besser trocknete, als in trockener Luft, in der wiederum diejenigen Firnisse schneller trockneten, die erheblich größere Mengen Mangan enthielten. Bei Bleifirnissen konnte Lippert, was dieses Verhalten anbetrifft, keinen Unterschied konstatieren, nur insofern als sie stets in trockenen Räumen besser trockneten als in feuchten, gleichviel ob sie wenig oder viel Blei enthielten.

An anderer Stelle berichtet Lippert[2]), daß zwar bei größerer Manganmenge auch das durch die Sauerstoffaufnahme bedingte Gewichtsmaximum des betreffenden Firnisses schneller erreicht wird, andererseits aber bei Verwendung von mehr als 3,6 Proz. Manganresinat der erzielte günstige Effekt ein minimaler ist und nach 4 Wochen sogar ein deutliches „Nachkleben" zu spüren war.

In neuerer Zeit haben sich in der Praxis neben den Blei- und Mangan-Trockenstoffen die Cobaltsikkative ihren Platz errungen und zum Teil erstere sogar verdrängt. Ausführlich berichtet darüber Bottler[3]). Die Trockenkraft des Cobalts ist eine vorzügliche, es genügt z. B. zur Herstellung eines gut trocknenden Firnisses bereits ein Zusatz von 1,5 Proz. bis 2 Proz. leinölsauren Cobalts, während bei Verwendung von geschmolzenem, harzsaurem Bleimangan meist ein solcher von 3 Proz. nötig ist. Die Cobalttrockenstoffe haben außerdem noch einen nicht zu unterschätzenden Vorzug, nämlich den, daß sie eine Bleichwirkung auf das Öl ausüben. Löst man z. B. Cobaltacetat in Leinöl auf, so erscheint dieses bereits nach 13 Tagen hell gebleicht; man verwendet daher die Cobalttrockenstoffe mit Vorliebe zur Herstellung weißer Emaillelacke. Was den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Trockenkraft der Cobaltfirnisse anbetrifft, so hat Bottler festgestellt, daß sie bei feuchter Witterung um etwa 6 Stunden später trocken werden, als bei trockenem Wetter. Krauß[4]) macht darauf aufmerksam, daß die Cobaltisalze erheblich aktivere Sikkative sind als die Cobaltosalze. Flatt[5]) hat die Trockenkraft der Cobalttrockenstoffe bei verschiedenen Ölen untersucht und gefunden, daß das Maisöl durch Zusatz von Cobaltverbindungen für Anstrichzwecke geeignet gemacht wird. Auch fand er, daß sich Blei- und Mangantrockenstoffe gut kombiniert verwenden lassen und zusammen die Trockendauer wesentlich fördern und beschleunigen. Das Blei regt die Trockenkraft des Mangans an. Co und Mn soll man nicht zusammen verwenden, da bei beiden Metallen der Trockenvorgang zu langsam ausgelöst wird. Nach Meister[6])

---

1) Lippert, Chem. Rev. 1904, **11**, 200. — 2) Lippert, Chem. Rev. 1898, **5**, 141; Ztschr. f. angew. Chem. 1898, **11**, 412 u. 431. — 3) Bottler, Chem. Rev. 1912, **19**, 265. — 4) Krauß, Vortr. geh. auf d. Kongreß f. angew. Chem. New York 1912; ref. Chem. Rev. 1912, **19**, 306/7. — 5) Flatt, Farben-Ztg. 1910/11, **16**, 2629, ebenda 1921/22, **26**, 1441. — 6) Meister, Farben-Ztg. 1910/11, **16**, 2517.

soll dem Cobalt in bezug auf Trockenwirkung die erste Stelle unter den Metallen gebühren.

In einer bisher noch unveröffentlichten Arbeit von Ubbelohde und Lauterbach[1]) teilen die Verfasser mit, daß die Cobaltsalze bei der Oxydation des Paraffins bei weitem die beste katalytische Wirkung von allen Metallen zeigten, während Nickelsalze die Oxydation nicht stärker beförderten als Mangan. Es scheint also demnach tatsächlich das Cobalt dasjenige Metall zu sein, welches Oxydationsprozesse mehr als alle anderen Metalle zu beeinflussen imstande ist.

Neben den bis jetzt behandelten Blei-, Mangan- und Cobaltsikkativen spielen die Verbindungen aller anderen Metalle, was ihre Verwendbarkeit in der Firnisfabrikation anbetrifft, nur eine untergeordnete Rolle. Praktische Anwendung finden auch Zink- und Calciumsalze, besonders Zinkresinat wirkt in Verbindung mit harzsaurem Blei ähnlich wie harzsaures Bleimangan und hat außerdem den Vorteil, nicht nachzudunkeln, was eine unangenehme Eigenschaft des Manganresinats ist. Über die Verwendbarkeit der Zink- und Calciumsalze berichtet Meister[2]) ausführlich. Sie finden vielfach Verwendung zum Härten von Harzen.

Sacher[3]) berichtet, daß das Calciumsulfat beim Trocknen des Leinöls eine beschleunigende Wirkung auszuüben vermag, besonders in gefällter und dann entwässerter Form, weniger stark als natürlicher Gips. Aber nach Sachers eigenen Worten ist Calciumsulfat nicht zu den Sikkativen zu zählen, da es den Ölen in viel zu großer Menge zugesetzt werden muß, im Gegensatz zu den eigentlichen Sikkativen, bei denen schon wenige Prozente genügen.

Bougthon[4]) fand, daß Bleiweiß, Zinkweiß und Chinaclay beschleunigende Wirkung auf die Oxydation des rohen Leinöls ausüben, und zwar ersteres am meisten (außerdem Chromgelb und Zinkgelb), das letztere am geringsten.

An anderer Stelle[5]) wird eine Lösung von Chromsäure in Eisessig als Trockenmittel für Leinöl vorgeschlagen; im übrigen haben aber Versuche ergeben, daß dem Chrom für diese Zwecke keine praktische Bedeutung zukommt.

Rhodes und Chen[6]) berichten über Versuche, Vanadiumverbindungen als Trockenstoffe zu verwenden. Leinölfirnisse, die sie durch Einverleiben von Vanadiumpentoxyd oder Ammoniummetavanadat bei Temperaturen von 300° bis 350° herstellten, so daß sie einen reinen Metallgehalt von 1 Proz. hatten, trockneten angeblich bedeutend schneller als die entsprechenden Blei- und Manganfirnisse, doch nicht so gut wie Cobaltfirnisse. Einer allgemeinen Verwendung von Vanadiumverbindungen statt Blei- und Mangantrocknern dürfte aber der erheblich höhere Preis der ersteren entgegenstehen.

Die Düngerfabrik Kaiserslautern[7]) verwendet als Sikkativ einen Niederschlag, welcher durch Fällen von primärem Calciumphosphat und primärem Magnesiumphosphat mit Soda erhalten wird. Der Zusatz dieses Patents,

1) Inzwischen veröffentlicht als Mittlg. a. d. deutschen Forsch.-Inst. f. Textilstoffe, Karlsruhe i/B. 1919, Heft 15. — 2) Meister, Farben-Ztg. 1908/09, **14**, 153/4. — 3) Sacher, Farben-Ztg. 1911/12, **17**, 1825. — 4) Bougthon, Journ. d. Franklin Inst. 1916, **181**, 572; Ztschr. f. angew. Chem. 1917, **30**, II, 24. — 5) Farben-Ztg. 1903/4, **9**, 907. — 6) Rhodes u. Chen, Chem. Umschau 1922, **29**, 155. — 7) D. R. P. Nr. 106031, ref. Chem. Rev. 1900, **7**, 27.

daß zur Erhöhung der Trockenfähigkeit evtl. geringe Mengen Manganborat hinzugefügt werden sollen, deutet darauf hin, daß diesem Sikkativ keine besonderen Trockenwirkungen eigentümlich sein werden.

Harzsaure Magnesia und leinölsaures Aluminium finden in der Lackfabrikation beschränkte Verwendung.

Die Metalle der Eisengruppe hat man auch für diese Zwecke nutzbar zu machen versucht[1]). Die Erfolge aber waren nicht dazu angetan, daß sie mit den Bleimangan- und Cobaltsikkativen in Wettbewerb hätten treten können. Harz- bzw. leinölsaures Kupfer wird bei Schiffsbodenfarben seiner Giftigkeit wegen gebraucht, um das Festwachsen von Seepflanzen und Tieren daran zu verhindern.

Was schließlich die Edelmetalle, Gold, Palladium und Platin angeht, so hat Meister[2]) auch deren Trockenkraft untersucht und festgestellt, daß sie zwar die Fähigkeit besitzen, den Trockenprozeß zu befördern, aber doch in zu geringem Maße, um irgendwelche Bedeutung zu haben. Außerdem kommen sie auch wegen ihres Preises für diese Zwecke nicht in Betracht, denn während die Katalysatoren beim Fetthärtungsprozeß, wenn auch nicht quantitativ, so doch ohne praktisch in Betracht kommende Verluste wieder gewonnen werden, sind die zur Firnisbereitung verwendeten Sikkative verloren.

Eine auffallende Erscheinung ist es, daß den Edelmetallen nur eine so geringe Wirkung eigen ist, die Sauerstoffabsorption beschleunigen zu können, während sie doch, was die Fähigkeit anbetrifft, die Wasserstoffanlagerung zu befördern, unter den Metallen an erster Stelle stehen. Auch das Nickel, das im Fetthärtungsprozeß eine so große Bedeutung hat, kommt als Sikkativ für die Firnisfabrikation praktisch nicht in Betracht. Chrom und harzsaures Nickel[3]) werden in einem Falle als gute Trockenmittel genannt, doch widersprechen diese Angaben allen bisher mit diesen beiden Trockenmitteln gemachten Erfahrungen. Der Behauptung Fokins, daß die reduzierenden und oxydierenden Fähigkeiten der Metalle im umgekehrten Verhältnis ständen, scheint demnach eine gewisse Berechtigung nicht abgesprochen werden zu können.

Genaue Untersuchungen über das Verhältnis der Größe der Trockenkraft zur Menge des Sikkativs hat bereits Weger[4]) für Blei- und Mangantrockenstoffe ausgeführt. Er trug die Zeiteinheiten des Trocknens auf der Ordinate, die Gewichtsmenge des angewandten Sikkativs im Firnis auf der Abszisse auf und fand, daß die Trockenkraft anfangs stark zunimmt und dann von einem bestimmten Punkt an, auch bei weiteren Sikkativzusätzen, konstant bleibt. Diesen Punkt, an welchem die bestmögliche Trockenwirkung bei Anwendung der gerade nötigen Menge Sikkativ erreicht wird, haben alle gebräuchlichen Trockenstoffe gemeinsam. Bei Leinöl- und Mangansikkativen tritt dieser „Optimalpunkt" bereits bei Zusatz von 0,2 Proz. ein. Im allgemeinen genügt nach Wegers Ermittlung für eine mittlere Trockenzeit ein Gehalt von 0,05—0,1 Proz. Mn oder 0,4 Proz. Pb.

Blackler[5]) macht einige Angaben über die Mengenverhältnisse, in welchen die gebräuchlichen Trockenstoffe am besten angewendet werden.

---

1) D. R. P. Nr. 274973, ref. Farben-Ztg. 1914/15, **20**, 742. — 2) Meister, Farben-Ztg. 1909/10, **14**, 731 ff. — 3) Farben-Ztg. 1910/11, **16**, 652. — 4) Weger, Chem. Rev. 1898, **5**, 1. — 5) Blackler, Farben-Ztg. 1909/10, **15**, 1598.

Ganz allgemein kann man sagen, daß für die Menge des benötigten Sikkativs sich keine festen Regeln aufstellen lassen; diese hängt von einer zu großen Anzahl von Zufälligkeiten ab, als daß sie bei ein und demselben Trockenstoff stets gleich sein könnte. Nicht einmal bei Anwendung des gleichen Trockenstoffes bei gleichen Ölen ist auch die Menge des ersteren stets gleich; so verlangt unter Umständen ein altes, abgelagertes Öl weniger Trockenstoff als ein frisches.

Großen Einfluß auf die Trockenfähigkeit haben die Koch-, bzw. Erhitzungsdauer, die Höhe der erreichten Temperatur und schließlich die Beschaffenheit der Luft, d. h. ihr Feuchtigkeitsgehalt.

Was die Kochdauer anbetrifft, so kann man sagen, daß diese besonders bei Anwendung anorganischer Metallverbindungen eine größere sein muß, als bei fettsauren Metallsalzen, aber auch bei jenen selbst sind Unterschiede zu machen. So gibt z. B. Charitschkoff[1]) an, daß bei Verwendung von Mangansuperoxyd eine Erhitzung auf 250° während mehrerer Stunden nötig ist, um überhaupt Trockenwirkung zu erzielen, während Manganborat schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt, wenn man es gut mit dem Öl vermischt.

Ein langes Erhitzen auf hohe Temperatur hat im allgemeinen keine guten Folgen für die Trockenkraft; es tritt dann vielfach die Erscheinung ein, daß die Firnisse zwar anfangs gut trocknen, aber dann bald klebrig und schmierig werden. Ähnliche Beobachtungen hat man auch gemacht bei Zusatz erheblicher Mengen Sikkative, besonders beim Blei; vielleicht ist diese Erscheinung durch Ausscheidung von Bleiseifen zu erklären.

Daß der positive und negative Feuchtigkeitsgehalt der Luft bei den verschiedenen Trockenstoffen in sehr verschiedener und beträchtlicher Weise den Trockenprozeß beeinflussen kann, ist oben bereits mehrfach dargetan worden.

Wie kommt es nun, daß anorganische und organische Metallverbindungen imstande sind, die Trockenkraft des Öles erheblich zu befördern? Welches ist dabei der wirksame Teil der Verbindung, das Metall oder das mit diesem verbundene Radikal?

Es ist allerdings ein Unterschied in der Wirkung, ob man Manganoxyd, Manganborat oder Manganlinoleat oder Manganresinat als Sikkativ verwendet. Aber diese Wirkungsdifferenz findet ihren Grund nicht unmittelbar in der chemischen Konstitution des betreffenden Radikals, sondern nur mittelbar insofern, als von diesem die Löslichkeit in dem zu oxydierenden Öle abhängt. Wie bereits in dem Kapitel „Fetthärtung" erwähnt wurde, wirkt dort die möglichst innige Berührung der zu dem Prozeß nötigen 3 Komponenten Öl, Katalysator und Wasserstoff, befördernd. Bei der Oxydation der Öle wird die innige Berührung zwischen Öl und Sauerstoff in der Mehrzahl der Fälle erst herbeigeführt, nachdem der Firnis schon seine Bestimmung, sei es als Anstrichfarbe oder Lack, gefunden hat, wo er dann Gelegenheit hat, in dünner Schicht aufgetragen, mit dem Sauerstoff der Luft in innige Berührung zu kommen; andernfalls aber erhöht man sie dadurch, daß man den Sauerstoff in feiner Verteilung durch das Öl drückt. Im ersteren Falle der Oxydation, nachdem der Firnis seinen Bestimmungszweck bereits erreicht hat, ist auch die innige Berührung des in ihm gelösten Sikkativs mit der Luft die gleiche, wie die des Öles mit der Luft; in beiden Fällen kommt es aber darauf an, daß das Sikkativ sich in dem Öle in möglichst feiner Verteilung be-

1) Charitschkoff, Trudy, bak. otd. Imp. russk. techn. obschtsch. XIV, 1899, 386.

findet, und das ist dann um so mehr der Fall, je größer die Löslichkeit des betreffenden Sikkativs in dem betreffenden Öle ist.

Verfolgt man diesen Gedanken weiter, so kommt man zu dem Schluß, daß die Sikkativwirkung am besten zur Geltung kommen müßte, wenn man es in dem für dasselbe günstigsten Lösungsmittel löst und es dann erst dem Firnis einverleibt. Diesen Gedanken hat Woodmansey[1]) experimentell nachgeprüft. Er setzte einerseits Leinölfirnis für sich allein, andererseits nach Verdünnung mit Chloroform, Terpentinöl, Terpentinölersatz, Erdölfraktion 140°—198° auf einer Petrischale fein verteilt, 6 Tage lang dem Licht und der Luft aus. Die Gewichtszunahme war bei den verdünnten Proben höher als bei den unverdünnten. Woodmansey erklärt diese Erscheinung damit, daß die Verdünnungsmittel die vorzeitige Bildung der Firnishaut verhindern und dadurch eine größere Sauerstoffaufnahme stattfinden kann. Das kommt aber im Prinzip auf das gleiche heraus, was oben gesagt wurde, denn durch den Zusatz des Lösungsmittels wird gleichzeitig eine erheblich feinere Verteilung des Sikkativs im Firnis erreicht.

Von fettsauren Metallsalzen, die eine Bedeutung für die Praxis haben, sind hauptsächlich die leinölsauren (Linoleate) und die harzsauren (Resinate) Salze zu nennen. Sie verhalten sich in ihrer Wirkung ziemlich gleich.

Taflin[2]) benutzt das Oleat des Mangans als Sikkativ, das er außerdem in Ölsaure löst. Man hat auch die holzölfettsauren Salze, die Eläostearate (Tungate) zu verwenden versucht.

Rosenblum und Rideal[3]) in Westminster wurde ein Patent auf Herstellung der Metallsalze der Holzölfettsäuren erteilt, welche als Sikkative verwendet werden sollen. Dieselben sollen sich leicht in Leinöl lösen und schon in weit geringeren Mengen denselben Effekt haben wie die Resinate oder Linoleate. Z. B. soll man ausgezeichnet trocknende, viskose und farblose Öle erhalten, wenn man mit etwa 0,7 Proz. „Tungaten" versetzte Öle mit Ozon bei 130° F bläst. Der Inhalt dieses Patentes ist bereits durch deutsche Publikationen vorweggenommen worden[4]). Außerdem aber haben die Tungate große Bedeutung in der Praxis nicht erlangt.

Wise und Duncan[5]) untersuchten die Trockenkraft der Eläostearate des Mangans, des Bleis und Cobalts und fanden sie bei ersterem am stärksten.

In neuerer Zeit hat man besonders die Fettsäure des Perillaöls zur Bereitung von Sikkativen herangezogen, und zwar anscheinend mit gutem Erfolg.

Gelegentlich eines Vergleichs der Trockenkraft des Bleieläostearates mit der der Bleiglätte fanden die oben genannten Forscher Wise und Duncan bei graphischer Darstellung des Trockenprozesses, daß die Kurven außerordentlich ähnlich verliefen. Sie schlossen daraus, daß die Trockenkraft nicht von dem Radikal des Trockenmittels abhängt, sondern Eigenschaft des Metalles ist.

Zu derselben Ansicht war man in Deutschland schon lange vorher gekommen; es sei nur auf die zahlreichen Untersuchungen von Fokin, Meister, Weger und anderen hingewiesen. Worin das mehr oder minder

1) Woodmansey, Journ. soc. chem. ind. **36**, 1253; Ztschr. f. angew. Chem. 1918, **31**, II, 399, ref. Chem. Umschau 1919, **26**, 31. — 2) Taflin, Dän. Pat. Nr. 2287, ref. Chem.-Ztg. 1900, **24**, 220. — 3) Rosenblum, Engl. Pat. Nr. 16147 v. 17. Juli 1897. — 4) Vgl. z. B. Chem. Rev. 1897, **4**, 288. — 5) Wise u. Duncan, Journ. ind. eng. chem. 1915, **7**, 202; ref. Chem. Rev. 1898, **5**, 181.

starke Vermögen der Metalle, die Trockenwirkung zu befördern, bzw. als Katalysator zu wirken, begründet ist, ist bis heute noch ungeklärt.

Hall[1]) sagt folgendes über den Trockenprozeß: „Wenn das Trocknen durch Absorption von Sauertoff bedingt wird, so muß das gelöste Blei, Mangan oder sonstige Metall die Schnelligkeit der Absorption vergrößern. Wie dies geschieht, läßt sich auf verschiedene Weise erklären. Die Metallsalze der Fettsäuren von Bleilinoleat mögen eine größere Affinität zum Sauerstoff haben als Leinöl, und da sie gleichmäßig im Öl verteilt sind, so können sie diesem den Sauerstoff zuführen, indem sie selbst solchen aufnehmen. Dann ist aber nicht einzusehen, weswegen Blei- und Manganresinate dieselbe Wirkung haben, da sie doch erheblich geringere Affinität zum Sauerstoff zu haben scheinen. Man kann nicht annehmen, daß sich das in demselben enthaltene Blei oder Mangan mit der Leinölsäure verbindet, denn zu diesem Zweck müßte das Harzsäureanhydrid erst durch Hitze ausgeschieden werden, wobei das Metall in basischer Form zurückbleiben müßte. Dieses ist aber nicht der Fall, da die Resinate im Leinöl schon bei niedrigerer Temperatur ohne Gewichtsverlust gelöst werden können. Dagegen scheint die Bildung von Doppelsalzen möglich. Eine ähnliche Annahme ist die, daß die Metalle in Lösung als Sauerstoffüberträger dienen, indem sie an die Oberfläche steigen, den Sauerstoff absorbieren und dann an das Öl abgeben. Dabei wäre es aber wieder auffallend, daß das Öl den Sauerstoff solchen Substanzen entnehmen sollte, zu denen dieser größere Affinität hat als zum Öl. Jedenfalls spielt das Metall die größte Rolle bei der Reaktion und seine Lösung in irgendeiner Form scheint die Eigenschaften des Öles zu verändern, indem es wirkt, wie oben gesagt, oder molekulare Veränderungen hervorruft."

Man hat versucht, die Trockenkraft der verschiedenen Metalle mit ihrem Atomgewicht, bzw. der Stellung im periodischen System in Verbindung zu bringen, da tatsächlich einige Metalle mit hohem Atomgewicht auch gute Katalysatoren sind. Dem steht aber einerseits die Tatsache entgegen, daß die Verteilung des Katalysators unbestritten eine große Rolle spielt, andererseits aber auch, daß ein und dasselbe Metall für den einen Prozeß ein guter, für den anderen ein schlechter Katalysator sein kann. Eine andere Erklärung geben sowohl Makey und Ingle[2]) als auch Davidson[3]), die annehmen, daß diese Fähigkeit mit der Eigenschaft, in höheren Oxydationsstufen auftreten zu können, zusammenhängt. Mit dieser Erklärung steht nicht im Einklang das Verhalten des Chroms, des Eisens und einiger anderer Metalle.

Um die Wirkung der Trockenmittel miteinander vergleichen zu können, finden sich in der Literatur verschiedene Verfahren. So ist z. B. ein eigenes Verfahren[4]) zur Prüfung der löslichen Trockenmittel für gekochtes Leinöl angegeben worden. Danach ist dasjenige Trockenmittel das stärkere, zu dessen Lösung man die höhere Temperatur anwenden muß; die Qualität des mit der Lösung auf Glas erhaltenen Überzuges soll besser sein als bei Firnissen, welche bei niedrigerer Temperatur gelöste Trockenmittel enthalten. Dasjenige Trockenmittel aber soll für das beste anzusehen sein, von welchem man zur Hervorbringung der Trockenkraft die geringste Menge braucht.

---

[1]) Hall, Oil, Paint and Drug, Rep. Bd. 64, Nr. 17; ref. Chem. Rev. 1903, **10**, 288. — [2]) Makey u. Ingle, Journ. soc. chem. ind., ref. Ztschr. f. angew. Chem. 1917, **30**, II, 241. — [3]) Davidson, Oil and Col. Journ. 1908, 1579; ref. Ztschr. f. angew. Chem. 1909, **22**, 309. — [4]) Oil and Col. Journ. Bd. 27, 330, ref. Chem. Rev. 1905, **12**, 86.

Hefelmann[1]) gibt eine Methode zur Bestimmung des an Fettsäuren gebundenen Metallgehalts des Sikkativs an; er vertritt die Ansicht, daß nicht der absolute Metallgehalt das Wesentliche zur Beurteilung eines Sikkativs ist, sondern der an Fettsäure gebundene und bei etwa 120° in Leinöl lösliche Metallgehalt. Die Bestimmung des letzteren führt er auf folgende Weise aus:

12—15 g des Sikkativs werden in Chloroform gelöst, gut umgerührt, absitzen gelassen, in einem 250 ccm fassenden Glaskolben filtriert und mit Chloroform aufgefüllt; davon werden 50 ccm in einem Erlenmeyer-Kolben mit überschüssiger, gesättigter Lösung von Schwefelwasserstoff in absolutem Alkohol gefällt; der nach dem Absitzen abfiltrierte Niederschlag von Bleisulfid wird zuerst mit einem Gemisch gleicher Raumteile Chloroform und Alkohol, dann mit reinem Alkohol gewaschen und nach Überführen in das Sulfat gewogen. Das Filtrat wird eingedampft und in dem veraschten Trockenrückstand kann dann das Mangan bestimmt werden. Dasselbe Verfahren läßt sich auch bei der Analyse von Firnissen anwenden.

Eine Methode zur Bestimmung der Metallseifen in Firnissen geben Vulté und Gibson[2]) an. Sie haben die Löslichkeit der verschiedenen Metallseifen des Leinöls unter bestimmten Bedingungen in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und die Resultate in Tabellen zusammengestellt. Die Abscheidung der Metallseifen des Leinöls aus Lösungen in organischen Lösungsmitteln ist danach sehr verschieden und hängt von der Natur des Lösungsmittels und dem Charakter der Leinölseife ab.

Nach einem Beschluß der Berliner Handelskammer vom Jahre 1913 soll ein reiner Leinölfirnis nicht mehr als 2 Proz. Metalloxyd oder 5 Proz. Metalloxyd und Harz enthalten.

Einen kolorimetrischen Nachweis des Mangans in Farben, Lacken und Firnissen gibt Sacher[3]) an.

Schließlich soll noch ein Vorschlag[4]) erwähnt werden, der die Prüfung der Trockenkraft eines Firnisses bzw. Sikkativs bezweckt. Dieser bezieht sich auf Angaben über einen Trockenversuch auf Glasplatten unter gewissen Normalbedingungen, da ja ein bekannter Nachteil aller Angaben über Trockenkraft der ist, daß jeder Forscher unter anderen Bedingungen gearbeitet hat, d. h. bei verschiedener Temperatur, Licht, Luftfeuchtigkeit u. a. m. — Es wird daher vorgeschlagen, den Versuch wie auf S. 7 beschrieben vorzunehmen.

Vielfach hat man versucht, sogenannte flüssige Sikkative zu benutzen. Dieselben bestehen meist aus einer Blei- oder Manganverbindung, welche unter Zusatz verschiedener Substanzen wie Leinöl, Harz, Damarharz, Kolophonium mit einer größeren Menge Terpentinöl verkocht wird.

Auch Sikkativpulver sind im Handel, die ähnlich wie jene unter Fortlassung des Terpentinöls zusammengesetzt sind. Der Wert dieser Produkte steht hinter dem der wirklichen Sikkative weit zurück.

Nicht unerwähnt bleiben sollen hier einige Substanzen, die man als Oxydationsmittel zur Firnisbereitung herangezogen hat.

Eine Sonderstellung unter diesen nimmt das Terpentinöl ein. Die stark oxydierenden Wirkungen des mit Sauerstoff in Berührung gewesenen Terpentinöls sowie die seiner Dämpfe sind bekannt[5]); auch ganz frisches Öl

1) Hefelmann, Ztschr. f. öff. Chem. 1901, 202. — 2) Vulté u. Gibson, Journ. amer. chem. soc. Bd. 24, 3, 215; ref. Chem. Rev. 1902, **9**, 106. — 3) Sacher, Farben-Ztg. 1914/15, **20**, Nr. 50; ref. Chem. Rev. 1915, **22**, 92. — 4) Oil and Col. trades Journ. Bd. 31, Heft 446. — 5) Vgl. Engler-Weißberg, Krit. Studien üb. d. Vorgänge d. Autoxydation 1904, p. 72 ff.

besitzt in hohem Grade die Eigenschaft der Autoxydation, d. h. die Fähigkeit, den gewöhnlichen Sauerstoff scheinbar zu absorbieren und ihn auf sonst nicht direkt oxydable Körper zu übertragen, wenn diese mit demselben und mit gewöhnlichem Sauerstoff (Licht) in Berührung sind. Die verschiedensten Erklärungen hat man für dieses Verhalten des Terpentinöls herangezogen.

Schönbein[1]) schrieb diese Fähigkeiten des Terpentinöls seinem Gehalt an Ozon und Antozon zu. Berthelot[2]) dagegen nimmt Sauerstoff in gewöhnlicher Form, in ozonisierter Form und als Terpentinharz darin an. Houzeau[3]) glaubt an eine Verbindung des Terpentinöls mit lose gebundenem Sauerstoff, während Radunowitsch[4]) darin gelöstes Wasserstoffsuperoxyd als den Sauerstoffüberträger ansieht. Kingzett[5]) führt die oxydierenden Eigenschaften des Öles auf ein sauerstoffreiches Peroxyd zurück, welches mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd und andere Produkte bildet. Löw[6]) nimmt atomistischen Sauerstoff an, welcher mehr physikalisch als chemisch gebunden „noch mit der Wärmehülle umgeben im Öl gelöst ist".

Ausführliche Untersuchungen über diesen Gegenstand haben Engler und Weißberg[7]) veröffentlicht. Danach besteht der aktivierte Sauerstoff des Terpentinöls weder aus Ozon noch aus atomistischem Sauerstoff, noch aus Wasserstoffsuperoxyd; denn ein solches Terpentinöl gibt einerseits mit schwefelsaurer Titansäurelösung Gelbfärbung und mit Vanadinsäure Braunfärbung, andererseits tritt aber die Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd mit Äther und Chromsäurelösung nicht ein. Dieselben Forscher stellten fest, daß

1. die Anwesenheit von Feuchtigkeit nicht unbedingt zur Sauerstoffaufnahme durch das Terpentinöl erforderlich ist, da auch trockenes Terpentinöl trockenen Sauerstoff absorbiert,
2. die Aktivität des Terpentinöls, d. h. die oxydierende Wirkung des mit Luft behandelten Öles nicht proportional dem absorbierten Sauerstoff zunimmt.

Sie erklären den Verlauf des Vorgangs in folgender Weise: „Der Sauerstoff lagert sich in molekularer Form an; es bildet sich ein Peroxyd, welches sich entweder intramolekular zu gewöhnlichen Oxyden umlagert, oder aber auf andere Moleküle derselben noch nicht oxydierten Substanz oxydierend einwirkt, womit das Peroxyd — der aktive Sauerstoff — verschwindet. Nimmt auch mit steigender Temperatur die Anlagerung von Sauerstoffmolekülen unter Bildung von Peroxyden zu, so steigert sich aber auch jener sekundäre, innere Oxydationsprozeß, ja dieser nimmt von einer bestimmten Temperatur an rascher zu als jener, der Gehalt an aktivem Sauerstoff (Peroxyd) geht zurück und endlich wird — wie beim Terpentinöl, so bei jeder Substanz — eine Temperatur erreicht, bei welcher der aktive Teil des angelagerten Sauerstoffmoleküls unmittelbar nach seiner Bindung wieder entweder intramolekular umgelagert oder weitergegeben wird.

So aber, wie das oxydierte Terpentinöl den aktiven Sauerstoff auf sich selbst überträgt, kann es ihn auch auf andere Körper übertragen."

Mit dieser Eigenschaft des Terpentinöls haben sich noch viele andere

1) Schönbein, Verhdlg. d. naturf. Ges. Basel I, S. 501. — 2) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (3), **58**, 445, Instit. 1859, S. 227. — 3) Houzeau, Compt. rend. **50**, 829, Instit. 1860, S. 163. — 4) Radunowitsch, Journ. russ. phys. chem. Ges. 1875, **5**, 347. — 5) Kingzett, Journ. chem. soc. London (2) **12**, 511. — 6) Löw, Ztschr. f. angew. Chem. 1893, **6**, 609; Chem. Centrbl. 1870, S. 821. — 7) Engler u. Weißberg, Ber. 1898, **31**, 3046ff.

Forscher beschäftigt, welche zum Teil zu ähnlichen Resultaten wie Engler und Weißberg gelangt sind. So teilt Krumbhaar[1]) darüber mit, daß das Terpentinöl befähigt ist, Sauerstoff aufzunehmen in Form von superoxydartigen Verbindungen (Peroxyden) und ihn in Gegenwart von auch sehr geringen Mengen eines Sikkativs wieder abzugeben. So kommt es, daß es imstande ist, den Trockenprozeß zu beschleunigen.

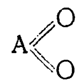
Die in einem Terpentinöl enthaltene Menge aktiven Sauerstoffs läßt sich nach der Methode von Clason mittels Cymolsulfhydrats bestimmen.

Desalme[2]) sucht den Grund für dieses Verhalten des Terpentinöls ebenfalls in der Fähigkeit, an der Luft ein Peroxyd bilden zu können, welches vollständig und schnell das Öl oxydiert. Durch Hinzugabe eines Mangansalzes erhöht sich die Schnelligkeit und Energie der Reaktion, denn einerseits wirkt dieses als mineralisches Ferment, wenn man es in Spuren in Gegenwart eines Körpers verwendet, der sich leicht in ein Peroxyd verwandelt, also in diesem Falle Terpentinöl, und andererseits wirkt es als Autoxydationsmittel direkt auf das Öl, wenn man es in größeren Mengen verwendet.

Friedemann[3]) erklärt den Vorgang folgendermaßen: Das Terpentinöl nimmt molekularen Sauerstoff auf und bildet ein labiles Peroxyd der Struktur:

$$A\begin{cases} O- \\ O- \end{cases}$$

welches sich entweder in das stabile, indifferente Oxyd



umlagert oder aber auf ein anderes Molekül reagiert nach der Gleichung

$$A\begin{cases} O- \\ O- \end{cases} + B = AO + BO.$$

Eine weitere ausführliche Arbeit über die Wirkung des Terpentinöls stammt von Wolff[4]).

Auf die von Fahrion[5]) ausgesprochene Vermutung, daß bei der Säureabnahme des Leinöls beim Trockenprozeß das in diesem stets enthaltene Phytosterin eine Rolle als Katalysator spielen könnte, sei hier nur kurz hingewiesen.

Ein Verfahren[6]) benutzt Salpetersäure oder Salzsäure, die in Mengen von etwa 1 Proz. einem bereits mit Braunstein oder Bleiglätte erhitzten Leinöl zugesetzt werden, um einen gut trocknenden Firnis zu erzielen.

Schließlich ist noch ein Verfahren von Lidow[7]) zu erwähnen, nach welchem als Oxydationsmittel zur Beschaffung eines schnell trocknenden Firnisses salpetersaures Ammonium benutzt wird. Dieses soll sich bei einer Temperatur von 285^0 in Wasser und Stickoxyd zersetzen und letzteres soll dann als ein ebenso energischer Sauerstoffüberträger auf das Öl wie der

1) Krumbhaar, Farben-Ztg. 1912/13, **18**, 1280. — 2) Desalme, Rev. chem. ind. Jahrg. 20, Nr. 232; ref. Chem. Rev. 1909, **16**, 169. — 3) Friedemann, Chem. Rev. 1912/13, **20**, 213. — 4) Wolff, Chem. Rev. 1914, **21**, 100. — 5) Fahrion, Farben-Ztg. 1912/13, **18**, 2111; ref. Chem. Rev. 1913, **20**, 195. — 6) Farben-Ztg. 1909/10, **14**, 885. — 7) Lidow, Westnik shirow. promysch. 1906, Bd. 7, S. 92; ref. Chem. Rep. 1906, Nr. 31.

Sauerstoff selbst wirken. Zu dem auf 270°—280° erwärmten Öl fügt man in kleinen Portionen von etwa ½ g Ammoniumnitrat unter ständigem Umrühren hinzu; infolge der Reaktion tritt noch eine geringe Temperaturerhöhung ein. Das Öl wird zwar etwas dunkler, gibt aber bei 30° in 8—10 Stunden ein festes, nicht klebendes Häutchen.

Endlich sollen noch zwei Verfahren erwähnt werden, welche besondere Zwecke verfolgen. Dr. Wolfgang Ostwald und Walter Ostwald[1]) wollen die sich selbst zerstörende Wirkung der Firnisse und Lacke infolge weiterer Oxydation unter dem Einfluß von Licht und Luft dadurch verhindern, daß sie neutrale oder basische, aromatische Stickstoffverbindungen, wie Chinolin, Pyridin, Anilin, Dimethylanilin hinzufügen. Sie wollen durch diese Zusätze das Brüchigwerden von Linoleum, das Rissigwerden des Wachstuches und das Abblättern von Farbenanstrichen verhindern. Als Grund für diese Eigenschaft dieser Substanzen geben sie folgendes an: „Der Trockenprozeß der meisten Lacke und Firnisse dürfte in einer Autoxydation bestehen. Die gekennzeichneten Zusätze sind nun negative Katalysatoren für diese Autoxydation und vermögen daher je nach der Konzentration diese regelbar zu beeinflussen.

Nach einem Zusatzpatent[2]) wird der Anspruch des Hauptpatentes auf die Alkaloide, z. B. Nikotin ausgedehnt, mit deren Hilfe man Streichfähigkeit, Trockengeschwindigkeit u. a. m. willkürlich regeln kann.

Ähnliche Zwecke verfolgen Mitscherlich und Sprenger[3]) mit ihrem Patentanspruch, nach welchem sie den Oxydationsprozeß der Öle beliebig regeln wollen durch Zusatz von Essigsäure oder deren Homologen zu den zu oxydierenden Ölen. Durch einen höheren Säurezusatz (bis etwa 3 Proz.) wird ein weicheres, durch geringeren ein festeres Produkt erhalten. Außerdem sollen die auf diese Weise oxydierten Öle den einmal erteilten Elastizitätsgrad dauernd beibehalten, da eine weitere Oxydation, bzw. Autoxydation nicht mehr stattfinden kann.

Vergleicht man nun noch einmal alles das, was über die Art und Weise, wie die verschiedensten Metallsalze und andere chemische Verbindungen den Trockenprozeß der Öle beschleunigen, gesagt worden ist, so sieht man, daß zwar der äußerliche Erfolg meist der gleiche ist, die Wirkungsweise der Sikkative aber nicht immer gleich sein kann. Der Chemismus des Trockenprozesses ist noch ziemlich dunkel und bedarf zur Klärung intensiver Forschung.

Bei der Beschleunigung des Trockenprozesses durch metallische Sikkative werden wahrscheinlich die chemische Natur und die daraus resultierenden Eigenschaften nicht allein der wirksame Teil sein, sondern es werden noch andere Faktoren hinzutreten. Eine sehr bedeutende Rolle spielt sicher die feine Verteilung des betreffenden Trockenstoffes. Infolgedessen neigt man heute immer mehr dazu, die metallischen Zusätze in kolloidaler Form zu machen. Man vergegenwärtige sich nur, daß ein massiver Würfel von 1 cm Seitenlänge, also 6 qcm Oberfläche, bei kolloidaler Zerteilung in Teilchen von 0,1 bis 0,01 μ eine Gesamtoberfläche von 60 bis 600 qm besitzt. Wo. Ostwald[4]) faßt daher

1) Wo. Ostwald u. Wa. Ostwald, D.R.P. Nr. 239289 vom 1. Nov. 1908. — 2) Wo. Ostwald u. Wa. Ostwald, D.R.P. Nr. 249955 vom 23. März 1909. — 3) Mitscherlich u. Sprenger, D.R.P. Nr. 263656 vom 20. Okt. 1909. — 4) Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, Th. Steinkopff 1910, 114, 115.

die Wirkung der Kolloide als Oberflächenwirkung auf. Die Absorption des Wasserstoffes bei der Härtung oder des Sauerstoffes bei der Oxydation sei ähnlich wie die absorbierende Wirkung der Tierkohle bei Entfärbungen. Er hält es für möglich, daß die „heterogene Katalyse", die Katalyse durch Oberflächenwirkung auf Sorptionserscheinungen zurückzuführen ist und daß die Reaktionsbeschleunigung hervorgerufen wird durch Konzentrationserhöhungen in den Grenzflächen oder durch lokale Wärmeentwicklung u. a. m. Auch im Gefolge von Sorptionsvorgängen auftretende, sekundäre chemische Reaktionen können für die Katalyse verantwortlich sein, insofern als durch besonders starke oder spezifische Sorption eines Bestandteiles des Reaktionsgemisches das chemische Gleichgewicht gestört werden kann. Bei vielen Fetthärtungsverfahren werden schon lange kolloidale Katalysatoren verwendet. Die gute Wirkung der Metallseifen beim Leinöltrockenprozeß ist wahrscheinlich ebenfalls auf deren kolloidalen Zustand zurückzuführen. So führt z. B. Slansky[1]) das Nichttrocknen eines Leinöls, wie es schon wiederholt beobachtet worden ist, auf eine Verhinderung der Koagulation, der Gelbildung zurück. Ein heiß gepreßtes Leinöl soll daher im allgemeinen besser trocknen als ein aus gleicher Saat kalt gepreßtes. Den ätherunlöslichen Anteil des Linoxyns spricht Slansky als den koagulierten Teil des oxydierten Leinöls, nicht als oxydiertes Leinöl schlechthin, an. Auch die experimentell festgestellte Tatsache, daß der Trockenprozeß des Leinöls in Mischungen mit freien Fettsäuren wesentlich schneller verläuft als bei reinem Leinöl, führt Slansky darauf zurück, daß die freien Fettsäuren den Gelatinierungsprozeß beschleunigen. Temperaturerhöhung wirkt ebenfalls beschleunigend auf die Koagulation der oxydierten Glyzeride ein. Bei einer Nachprüfung des Verfahrens der Chem. Fabrik Meusel & Co.[2]), wonach aus Leinöl durch Verkochen mit $^1/_2$ bis 1 Proz. metallischem Magnesium ein linoxydartiger Körper hergestellt werden kann, fand Fritz[3]), daß es sich hier ebenfalls um die Überführung des Leinöls in den kolloidalen Zustand handelt. Nach Zusatz von Magnesiumhydroxyd und Leinölsäure gelatinierte das Öl bereits bei niedriger Temperatur. Erhitzt man aber ein Leinölsäuregemisch mit Kalkhydrat, so geht der Kalk unter Aufschäumen in Lösung. Wenn man dann bis zu einem bestimmten Punkt erwärmt, erstarrt das Öl beim Erkalten geleeartig. Bei allen diesen Vorgängen spielt aber außer dem Prozeß der Bildung eines kolloidalen Gels zweifelsohne auch die Polymerisation eine Rolle; das geht schon daraus hervor, daß stets erwärmt werden muß. Das Hauptverdienst, auf die Bedeutung der kolloidalen Vorgänge beim Leinöltrockenprozeß hingewiesen zu haben, gebührt Eibner[4]). Die Erklärungen des Leinöltrockenprozesses werden seitdem von ganz andrer Seite angefaßt. Auf rein chemischem Wege war der Sache nicht beizukommen. Die Bedeutung der physikalisch-kolloidalen Vorgänge war bis dahin kaum erkannt worden. Später als Eibner hat sich Schlick[5]) eingehend mit der Untersuchung des Leinöltrockenprozesses auf kolloid-chemischem Wege befaßt. Da ein Leinölfilm in Lösungsmitteln, wie Benzin, Tetralin usw., quillt, so sieht ihn Schlick als ein typisches Gel eines solvatisierten Emulsoids an. Im klebend-trocknen Zustand ist er noch eine typische Gallerte. Die Erstarrung eines flüssigen

1) Slansky, Ztschr. f. ang. Chem. 1921, **37**, 533, ebenda 1922, **38**, 389; ref. Chem. Umschau 1921, **28**, 271, ebenda 1922, **29**, 262. — 2) D.R.P. Nr. 201966 v. 24. Febr. 1907. — 3) Fritz, Chem. Umschau 1919, **26**, 176, 185, 199, ebenda 1920, **27**, 37. — 4) Eibner, Chem. Ztg. 1922, **46**, 745, vgl. auch Wolff, Ztschr. f. ang. Chem. 1922, **35**, 555. — 5) Schlick, Farben-Ztg. 1921/22, **27**, 1439, 1511, 1583, 1650, 1792, 1872.

Aufstrichs gleicht einer Gelatinierung unter gleichzeitiger starker Viskositätszunahme infolge zunehmender Kolloidkonzentration. Das Leinöl kann aber auch als Schutzkolloid wirken, was ebenfalls darauf hindeutet, daß es ein solvatisiertes Emulsoid ist. Die harzsauren Metalle sind im Leinöl kolloidal gelöst und dadurch imstande, den Sorptionsvorgang wesentlich zu beschleunigen. Der Dispersitätsgrad der einzelnen Metalle ist ein verschiedener und darauf beruht sicher zum Teil ihre verschiedene Wirksamkeit. Bleiresinat scheint in Lösung höher kolloiddispers als Mangan- und Cobaltresinat zu sein. Die besonders gute Wirkung der gemischten Blei-Mangansikkative erklärt Schlick dadurch, daß das hochdisperse Bleiresinat den Sorptions- und Oxydationsvorgang schneller einleitet, aber infolge seiner Umsetzung mit den festen Leinölsäuren schneller als Katalysator unbrauchbar wird, während Manganresinat noch in Wirkung bleibt. Die außerordentlich lichtvollen Abhandlungen von Schlick haben viel zur Klärung des Leinöltrockenprozesses beigetragen.

Man muß unterscheiden zwischen den Sikkativen, die erst durch Verkochen mit dem Öle einer chemischen Umsetzung unterworfen werden und solchen, die dem Öle in Form der Metallseifen oder in gelöster Form einverleibt werden. So hat Mühle[1]) versucht, alle diese Produkte zu klassifizieren, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 5. Einteilung der Trockenstoffe.

A. Trockenstoff-Grundlagen (Sikkativ-Basen).

I. Bleiverbindungen.
 1. Oxyde (Glätte, Mennige, Superoxyd).
 2. Bleisalze (z. B. Sulfat, Nitrat, Chlorid, Acetat, Borat, Manganat).
II. Mangan- und Cobaltverbindungen.
 1. Oxyde (Oxyd, Oxydul, Oxydhydrat, Oxydulhydrat).
 2. Salze (z. B. Sulfat, Nitrat, Chlorid, Acetat, Borat).
III. Verbindungen anderer Metalle, z. B. des Kalkes, des Zinks, des Magnesiums, des Cers usw.

B. Trockenstoffe (Seifen, Sikkativextrakte).

I. Resinate, Kopalate.
 a) gefällt,
 b) geschmolzen.
II. Oleate, Linoleate, Tungate usw.
 a) gefällt,
 b) geschmolzen.
III. Gemischte Präparate aus I und II.

C. Trockenstofflösungen (Sikkative).

I. In trocknenden Ölen u. dergl., Firnisextrakte u. dergl.
II. In flüchtigen Verdünnungsmitteln — eigentliche Sikkative.
 Anhang: 1. Organische Superoxyde.
 2. Sogenannte Sikkativpulver.

Ob im übrigen diese Einteilung der Unzahl von Mitteln zur Beschleunigung des Trockenprozesses eine logische und zweckentsprechende ist, mag sich bestreiten lassen. Jedenfalls aber hat sie das eine Gute, daß sie den Überblick über dieses Gebiet erleichtert.

[1]) Mühle, Farben-Ztg. 1915/16, **21**, Nr. 35.

Einfluß der Feuchtigkeit auf den Trockenprozeß der fetten Öle.

Der Satz Traubes: „Kein Körper vermag sich in trockenem Zustande direkt mit Sauerstoff zu verbinden“ [1]) hat, wie Engler und Weißberg [2]) nachgewiesen haben, keine allgemeine Gültigkeit und doch kann man behaupten, daß die Anwesenheit gewisser Mengen Feuchtigkeit die meisten Oxydationsprozesse im günstigen Sinne beeinflußt. So teilt z. B. Dommer [3]) in seinen Untersuchungen über „die Verbrennung im Innenkegel der Bunsenflamme“ mit, daß die Entzündungstemperatur der Kohlenoxydluft durch Zumischung von Wasserdampf um etwa 40° herabgesetzt wird, während bei stark getrockneten Gasen die Entzündungsgeschwindigkeit außerordentlich klein war.

Ubbelohde und Eisenstein [4]) fanden bei Versuchen, Paraffin durch Einwirkung von Sauerstoff in Fettsäuren überzuführen, daß bei Abwesenheit

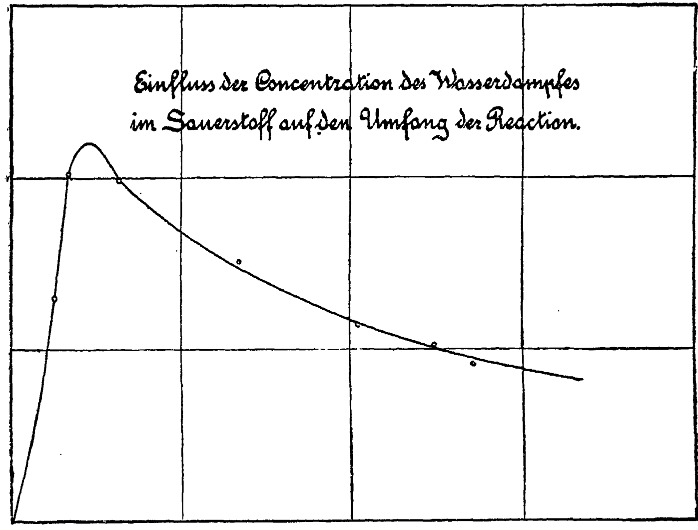


Abb. 2.

von Wasser überhaupt keine Reaktion eintritt, daß aber bei einer ganz bestimmten Wassermenge (2—3 Volumenprozent Wasserdampf) ein sehr stark ausgeprägtes Optimum der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt. Abb. 2 zeigt den Einfluß der Konzentration des Wasserdampfes im Sauerstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxydation von Braunkohlenteerparaffin zu Fettsäuren.

Während Mulder in seiner „Chemie der austrocknenden Öle“ den Einfluß des Lichtes und der Wärme auf den Leinöltrockenprozeß ausführlich behandelt, übergeht er den Einfluß der Feuchtigkeit vollkommen.

Der erste Forscher, welcher Versuche in dieser Richtung anstellte, war Weger [5]). Er stellte Firnisanstriche unter sonst gleichen Bedingungen unter

---

1) Traube, Ber. 1885, **18**, 1881 u. 1894; vgl. auch Engler u. Weißberg, Krit. Studien üb. d. Vorgänge d. Autoxydation, Braunschweig 1904, p. 27. — 2) Engler u. Weißberg, Ber. 1898, **31**, 3046, 3055. — 3) Dommer, Inaug.-Diss. Karlsruhe 1914, p. 13 u. 21. — 4) Ubbelohde u. Eisenstein, Mittlg. aus d. deutsch. Forsch.-Instit. f. Textilstoffe 1918, 115. — 5) Weger, Chem. Rev. 1898, **5**, 1.

Glasglocken, zu einer Probe eine Schale mit Wasser, zur anderen eine solche mit konzentrierter Schwefelsäure. Er fand, daß die Firnisprobe in der durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneten Luft nicht immer schneller trocknete als die in feuchter Luft befindliche. Er äußert sich aber dann dahin, daß er noch keine Regel über dieses Verhalten aufstellen will, doch scheint es ihm mehr als Zufall zu sein, daß die von ihm untersuchten Blei- und Bleimanganfirnisse in feuchter Luft schneller, Manganfirnisse dagegen langsamer trockneten als in trockener Luft.

Zahlreiche Untersuchungen zur Klärung dieser Frage stellte Lippert[1] an. Einerseits fand er, daß Firnisse, welche nur mit Mangan hergestellt waren, in trockener Luft dann recht schnell trockneten, wenn sie viel Mangan enthielten, daß umgekehrt aber Firnisse, die wenig Mangan enthielten, an feuchter Luft besser trockneten als die manganreichen. Bei den Bleifirnissen konnte Lippert keine großen Unterschiede entdecken; aber meist ließ sich feststellen, daß diese, gleichwohl ob sie wenig oder viel Blei enthielten, ein besseres Antrocknen im trockenen Raume als im feuchten zeigten. Öle ohne Sikkativzusatz sollen stets in absolut trockenem Raum besser trocknen als in feuchter Luft.

Blackler[2]) empfiehlt für Außenanstriche bei feuchter Witterung die Anwendung eines Bleimangantrockners in Übereinstimmung mit Weger, bei trockener Witterung dagegen nur Mangantrockner.

Borries[3]) kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Resultat, daß der Oxydationsprozeß unter Ausschluß von Feuchtigkeit stets kräftiger verläuft.

Friend und Davison[4]) haben ebenfalls den Einfluß der Feuchtigkeit festzustellen versucht. Sie glauben, daß bei Beginn des Trockenprozesses Wasser aufgenommen werde und somit das Trocknen gewissermaßen mit einem Feuchtwerden beginne. Außerdem fanden sie, daß das Leinöl in sehr trockener Luft nur außerordentlich langsam trocknet und in absolut trockener wahrscheinlich gar nicht.

A. de Waele[5]) nimmt sogar an, daß die Geschwindigkeit des Trocknens des Leinöls direkt proportional ist der Menge des in der Luft enthaltenden Wasserdampfes, aber umgekehrt proportional dem Dampfdruck desselben. Er begründet diese Annahme dadurch, daß einerseits die Peroxyde durch Wasser zersetzt werden, andrerseits diese Zersetzung aber durch den Druck wieder aufgehalten wird. Außerdem soll der Einfluß der Luftfeuchtigkeit bei Tageslicht deutlicher hervortreten.

In neuerer Zeit hat Fritz[6]) sich mit dieser Frage beschäftigt. Er konnte bei einem 2proz., durch Erhitzen auf 200° erzeugten Mennigefirnis den hemmenden Einfluß der Feuchtigkeit sicher nachweisen. Die Entwicklung von Oxydationsprodukten scheint beim Fehlen von Wasserdünsten größer zu sein als bei ihrem Vorhandensein. Fritz meint, es sei verfehlt, aus diesen Beobachtungen, welche meist bei Mengen vorgenommen wurden, die nur Bruchteile eines Grammes betragen, bindende Schlüsse zu ziehen. Infolgedessen wandte er sein Augenmerk auf die Leinöloxydation, wie sie in den Oxydier-

---

1) Lippert, Chem. Rev. 1900, **7**, 78; ebenda 1903, **10**, 212; ebenda 1904, **11**, 200; ebenda 1905, **12**, 86. Farben-Ztg. 1920 21, **26**, 1507. — 2) Blackler, Farben-Ztg. 1909/10, **15**, 598. — 3) Borries, Inaug.-Diss. Leipzig 1902, 36—48. — 4) Friend u. Davison, Chem.-Ztg. 1912, **36**, 915. — 5) A. de Waele, Journ. soc. chem. ind. 1920, **39**, 48, ref. Chem. Umschau 1920, **27**, 175; ebenda 1921, **28**, 38, Chem. Ztg. Ref., 1920, **44**, 226. — 6) Fritz, Chem. Rev. 1915, **22**, 19 20.

häusern der Linoleumfabriken im Großen geschieht und fand hier, daß diejenigen Oxydationshäuser, welche während der Monate Mai bis August in Tätigkeit sind, in ihrem Ertrage hinter denen, die in der Zeit vom Januar bis April benutzt werden, bedeutend zurückbleiben. Der Gehalt der Luft an Wasserdampf ist aber in den heißen Monaten ein ungleich größerer als im Winter und so kommt es, daß bei diesem Prozeß in den Linoleumfabriken in den verschiedenen Jahreszeiten oft ein Ausbeuteunterschied von 6 bis 10 Proz. besteht. So teilt Fritz z. B. mit, daß in einer Linoleumfabrik in der trockenen Winterperiode 90000 kg Linoxyn in den Oxydierhäusern gewonnen wurden gegen 84000 kg in den feuchten Sommermonaten. Noch deutlicher empfinden die Linoleumwerke die Wirkung der feuchten Luft in den Trockenhäusern, in welchen das fertige Linoleum zum Trocknen aufgehängt, wird. In feuchten, heißen Sommern ist es mitunter schwierig, das Linoleum in der normalen Zeit von 3—4 Wochen gut durchgetrocknet zu bekommen, während sich das im Winter glatt vollzieht, trotzdem bei großer Kälte oft die Temperatur in den Trockenhäusern unter die vorgeschriebene Höhe von 45° sinkt.

Eibner[1]) stellte fest, daß die Sauerstoffaufnahme beim Trockenprozeß stets von einer Wasseraufnahme begleitet ist.

Fokin[2]) kam auf Grund seiner Versuche zu dem Resultat, daß die Feuchtigkeit die Oxydationsgeschwindigkeit stark vermindert.

Nach allen diesen Erfahrungen und Versuchen scheint es Tatsache zu sein, daß trockene Luft den Oxydationsprozeß mehr fördert als feuchte, was schon Lippert behauptet hat und auch experimentell bewiesen zu haben glaubt. Es bleibt aber noch festzustellen, wie sich der Verlauf des Prozesses in absolut trockener Luft vollzieht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in dieser Richtung angestellte Experimente die bei anderen Oxydationsprozessen gemachte Erfahrung (z. B. daß absolut trockenes Kohlenoxyd sich schwer entzünden läßt) bestätigen werden, daß ein gewisses Quantum Feuchtigkeit fördernd auf den Vorgang wirkt, solange bis es nach Überschreiten eines gewissen Optimalpunktes verzögernd und hindernd wirkt.

Chemismus des Trockenprozesses der fetten Öle.

Der Begriff der Katalyse wurde von Berzelius (1835) in die Chemie eingeführt, welcher damit alle diejenigen Vorgänge bezeichnete, bei welchen der Verlauf einer Reaktion durch die Gegenwart irgendeines dritten, indifferenten Körpers ermöglicht oder die Geschwindigkeit der Reaktion beschleunigt wird. Für dieselben Erscheinungen werden noch verschiedene, andere Bezeichnungen gebraucht; so führte Mitscherlich (1834) den Namen „Kontakterscheinungen" und Keßler den Begriff der „Chemischen Induktion" ein. Später trennte man diese Vorgänge scharf voneinander, da in dem einen Fall durch den dritten Körper die Auslösung einer ruhenden Reaktion stattfindet, im anderen eine schon im Gange befindliche aber langsam laufende Reaktion beschleunigt wird.

Ostwald versteht demnach unter Katalyse nur noch die Veränderung chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Anwesenheit von Stoffen (Katalysatoren), welche in den Endprodukten der Reaktion nicht er-

1) Eibner, Farben-Ztg. 1920/21, **26**, 883. — 2) Fokin, Ztschr. f. angew. Chem. 1909, **22**, 1494.

scheinen. Diese Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit kann beschleunigend oder verlangsamend sein und dementsprechend die Katalysatoren positive oder negative.

Eine Katalyse in diesem Sinne ist z. B. die Vereinigung relativ großer Mengen Schwefeldioxyd, Wasser und Luftsauerstoff zu Schwefelsäure mit Hilfe geringer Mengen von Salpetersäure (Clément und Desormes 1806), oder die Oxydation fast unbegrenzter Mengen von Wasserstoff, Schwefeldioxyd oder Alkoholdämpfen durch Sauerstoff in Berührung mit sehr kleinen Mengen Platin (Döbereiner, H. und E. Davy, Philips) oder auch die Umsetzung des Alkohols in Diäthyläther und Wasser bei Gegenwart von heißer Schwefelsäure (Mitscherlich). Das Verdienst, in der Reaktionsgeschwindigkeit das Gemeinsame dieser Vorgänge erkannt zu haben, gebührt Wilhelm Ostwald (1888), welcher den Begriff der Katalyse in dem oben erwähnten Satz durch die Reaktionsgeschwindigkeit definiert.

Bei all diesen Beispielen findet demnach bereits eine — wenn auch äußerst langsame — Reaktion auch ohne Anwesenheit von Salpetersäure bzw. Platin bzw. Schwefelsäure statt; diese Körper haben nur die Fähigkeit, die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich zu erhöhen, ohne dabei selbst in merklicher Weise verbraucht zu werden.

Eine besonders auffallende Tatsache vieler katalytischer Erscheinungen ist die, daß die Menge der Kontaktsubstanz im Verhältnis zur Menge der von ihr zu beschleunigter Umwandlung veranlaßten Stoffe (der Substrate) meistens verschwindend klein ist. Vielfach vermögen die Katalysatoren noch auf mehr als millionenfache Mengen der Substrate zu wirken.

Für den Fall, daß der Katalysator bei seiner Wirkung keine Zustandsänderungen erleidet und nicht dabei verbraucht wird, kann er keine Arbeit leisten und demnach das schließliche Gleichgewicht der Reaktion nicht verschieben. Er kann die Lage des Gleichgewichts nicht beeinflussen, sondern nur die Geschwindigkeit, mit welcher die Reaktion das Gleichgewicht erreicht. Daraus folgt, daß bei einer umkehrbaren Reaktion der Katalysator dieselbe in beiden Richtungen beschleunigen muß, wenn er bei der Reaktion keine Veränderung erleidet. Da aber in vielen Fällen die katalysatorische Wirkung auf Zwischenreaktionen beruht, an welchen der Katalysator beteiligt ist, so wird in diesen Fällen die Reaktion überwiegend nur nach einer Richtung beeinflußt.

So kommt Bredig[1]) schließlich zu folgender Definition: „Katalysatoren sind alle solche Stoffe, welche die Geschwindigkeit einer Reaktion verändern. Hierbei können die sogenannten Katalysatoren während ihrer Wirkung unverändert bleiben oder sich auch verändern, sie werden aber in letzterem Falle so lange doch auch noch als Katalysatoren zu betrachten sein, als keine stöchiometrisch ganzzahlig äquivalente Beziehung zwischen der evtl. umgewandelten Menge des sogenannten Katalysators und der Menge der anderen umgewandelten Substanzen, der sogenannten Substrate besteht."

Die verschiedenartigsten chemischen Reaktionen können durch Katalysatoren beschleunigt werden. Der erste bekannte Katalysator war das Platin, bei welchem vor etwa einem Jahrhundert Sir Humphrey Davy die Be-

---

1) Bredig. Spiro-Ashers Ergebn. d. Physiol. 1903, **1**, 192; Ztschr. f. Elektrochemie, 1903, **9**, 735.

obachtung machte, daß sich Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart von Platin sehr leicht zu Wasser vereinigen. Kurze Zeit darauf brachte Döbereiner in seinem Feuerzeug die erste bewußte, praktische Anwendung der Katalysatoren. Die Anzahl der chemischen Prozesse, bei welchen man heute Katalysatoren benutzt, ist eine außerordentlich große, und zwar sind es meist technisch, praktisch und wirtschaftlich sehr bedeutende Verfahren, die auf Katalyse beruhen. Man braucht nur hinzuweisen auf die Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren, auf die Ammoniaksynthese nach Haber, auf die bereits erwähnten Fetthärtungsverfahren mit Nickelkatalysatoren (vgl. dieses Handbuch S. 193ff.) u. a. m., um zu erkennen, welche Bedeutung den katalytischen Prozessen zukommt.

Der wichtigste und verbreitetste aller chemischen Vorgänge in der Natur ist der Oxydationsprozeß. Trotz umfangreicher Versuche ist es bisher nicht gelungen, diesen Prozeß restlos zu erklären. In der Hauptsache sind es drei Theorien, mit deren Hilfe man versucht hat, Licht in das Dunkel dieses Prozesses zu bringen.

Die erste derselben erklärt den Vorgang durch Teilnahme von kondensiertem (ozonisiertem) Sauerstoff. Die zweite behauptet gerade das Gegenteil, indem sie die oxydative Wirkung auf atomaren, durch Spaltung der Moleküle entstandenen Sauerstoff zurückführt, während endlich die dritte Theorie, die von Engler und Weißberg[1]), die Schuld an dem Prozeß einem halb gespaltenen Komplex:

$$—O—O—$$

zuschreibt, wobei sie jedoch die Annahme der zweiten Theorie nicht für ausgeschlossen hält.

Als erster hat sich Schönbein, der Entdecker des Ozons und der Schießbaumwolle, mit der Theorie der Autoxydation beschäftigt. Schönbein[2]) beobachtete, daß häufig durch die Oxydation eines Körpers A ein anderer anwesender Körper B, der für sich allein gar nicht oder nur schwer oxydabel ist, in die Oxydation gewissermaßen mit hereingezogen wird. Er erklärte diese Tatsache durch den Übergang des Sauerstoffs in eine aktivere Form, und zwar durch die Bildung von Ozon. Gleichzeitig nahm er noch eine zweite Art aktivierten Sauerstoffs an, welche er Antozon nannte. Ersteres nennt er negativ-aktiv, die entsprechenden Sauerstoffverbindungen Ozonide, letzteres positiv-aktiv, seine Verbindungen Antozonide.

Um die Existenz des Antozons im besonderen und die Theorie Schönbeins im allgemeinen entbrannte ein heftiger Meinungsstreit, der schließlich zum Teil durch Arbeiten Englers[3]) dahin entschieden wurde, daß die Annahme der Existenz zweier in gegensätzlich erregtem Zustande befindlichen, aktiven Sauerstoffmodifikationen in Form von Ozon und Antozon im Sinne Schönbeins fallen gelassen wurde, ebenso der Unterschied zwischen Ozoniden und Antozoniden.

Engler und Wild[4]) versuchten nun nachzuweisen, daß der Sauerstoff bei der Autoxydation sich nicht in Atome spaltet, sondern sich in Form ganzer Moleküle anlagert und daß er bei jenem Vorgang sich an die den

1) Engler-Weißberg, Krit. Stud. üb. d. Vorgänge d. Autoxydation. Verl. Vieweg 1904, S. 30ff. — 2) Schönbein, Pogg. Ann. **67**, 89, ebenda **71**, 517; Ber. üb. d. Verhdlg. d. naturf. Ges. in Basel **7**, 13 und 17, ebenda **8**, 6, ebenda **9**, 18. — 3) Engler und Nasse, Liebigs Ann. **154**, 215 und Engler und Wild, Ber. 1896, **29**, 1929. — 4) Engler und Wild l. c.

Autoxydationsprozeß veranlassenden Körper direkt anlagert. Engler und Weißberg nehmen nun an, daß bei jeder Autoxydation durch Anlagerung von molekularem Sauerstoff an den oxydabeln Körper primär ein Peroxyd entsteht. Sie unterscheiden zweierlei Arten der Autoxydation: „solche, bei welchen der die Autoxydation veranlassende Körper zugleich auch selbst der autoxydable Körper ist und solche, bei denen der die Autoxydation verursachende Stoff durch Mitwirkung eines dritten Körpers den autoxydablen Körper nur bildet. Mit anderen Worten, im ersteren Falle bildet der die Autoxydation veranlassende Körper selbst, in letzterem Falle ein durch den ersteren Körper erst gebildetes Produkt das Peroxyd." Die Entstehung dieser Moloxyde oder Peroxyde ist nach Engler darauf zurückzuführen, daß das Sauerstoffmolekül dissoziiert, sich gewissermaßen selbst aufspaltet und somit durch Freiwerden vorher gebundener Valenzen befähigt wird, sich an andere ungesättigte Komplexe anzulagern (vgl. nebenstehendes Schema):

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} O- \\ | \\ O- \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} O-R_1 \\ | \\ O-R_2 \end{array} \quad \text{Moloxyd (Peroxyd).}$$

Die organischen Peroxyde von nebenstehendem Typus wirken nun als Sauerstoffüberträger, indem sie die Hälfte ihres Sauerstoffs abgeben.

Der Gedankengang Englers[1]) ist nun ungefähr folgender: Von zwei Stoffen A und B reagiert B allein nicht mit Sauerstoff; durch Hinzutritt von A wird aber auch B oxydiert, und zwar nach der Gleichung $A + B + O_2 = AO + BO$. Es läßt sich nun aber in zahlreichen Fällen eine Zwischenreaktion nachweisen, indem sich nämlich A (Autoxydator oder Induktor) meist mit O_2 (Aktor) zu einem Peroxyd verbindet, welches dann den Sauerstoff zur Hälfte an B abgibt nach dem Schema:

$$\text{I.} \quad \begin{array}{ccccc} \underset{\text{Autoxydator (Induktor)}}{A} & + & \underset{\text{Aktor}}{O_2} & = & \underset{\text{Moloxyd (Peroxyd)}}{AO_2} \\ AO_2 & + & \underset{\text{Acceptor}}{B} & = & AO + BO \end{array}$$

Nun kann aber auch A zum Selbstacceptor werden, wenn der Vorgang nach folgendem Schema verläuft:

$$\text{II.} \quad \begin{array}{l} A + O_2 = AO_2 \\ AO_2 + A = 2AO \end{array}$$

Der dritte mögliche Fall ist der, daß das gebildete Moloxyd den gesamten Sauerstoff an den Acceptor abgibt nach dem Schema:

$$\text{III.} \quad \begin{array}{l} A + O_2 = AO_2 \\ AO_2 + B = BO_2 + A \end{array}$$

Dadurch wird der Autoxydator zum Katalysator, denn er kann immer wieder zum Induktor werden und neue Mengen Sauerstoff an andere Körper übertragen. Hierbei wird der molekular aufgenommene Sauerstoff wieder vollständig abgegeben, wobei sich A regeneriert. Als Sauerstoffüberträger dieser Art sieht Engler die Metalle und die Oxydationsfermente, die sog. Oxydasen an.

Die Wirkungsweise der primär entstehenden Peroxyde erklärt Engler

---

1) Engler, Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte, Verhdlg. 1911 üb. d. Zerfallsprozeß in d. Natur; vgl. auch Engler u. Frankenstein, Ber. 1901, **34**, 2933 und Dyckerhoff, Inaug.-Diss. Karlsruhe 1910.

damit, daß er sie für sehr *labil* hält und annimmt, daß sie durch ihre oxydierende Wirkung gegenüber anderen Stoffen (Acceptoren) soviel Wärme entwickeln, daß ihr vollständiger Zerfall in den Induktor und in Sauerstoff erfolgt. Kleine Temperaturwellen, manchmal auch Druckwellen, die während der Gesamtreaktion verlaufen, können dabei Aufnahme und volle Wiederabgabe des Sauerstoffs bedingen.

Als Beispiel für eine nach Schema I verlaufende Autoxydation führt *Engler* die Autoxydation des Terpentinöls oder des Triäthylphosphins in Gegenwart von Indigo, des Natriumsulfits, der Cerosalze usw. in Gegenwart von arseniger Säure an, während die Bildung des Wassers, der Oxyde der Alkali- und anderen Metalle, die Oxydation des Terpentinöls in der Hitze Beispiele für nach Schema II verlaufende Autoxydationen sind. In der ersten Phase dieses Schemas werden die *Moloxyde* vom Typus

$$\begin{matrix} O-R_1 \\ | \\ O-R_2 \end{matrix}$$

gebildet, die nun selbst als Sauerstoffüberträger wirken, indem sie die Hälfte ihres Sauerstoffs an ein zweites, gleichartiges Molekül abgeben, wodurch nunmehr das *stabile Oxyd* vom Typus

$$\begin{matrix} O \\ / \quad \backslash \\ R_1-R_2 \end{matrix}$$

gebildet wird. Diese letztere Verbindung gewinnt man direkt aus ungesättigten, organischen Verbindungen durch Oxydation bei Gegenwart von Katalysatoren.

Betrachtet man nun noch einmal die eben geschilderten Vorgänge der Autoxydation im Hinblick auf das, was eingangs dieses Kapitels über die Katalyse gesagt worden ist, so wird ersichtlich, daß die bei der Autoxydation sich abspielenden Vorgänge der Übertragung des Sauerstoffs zu den katalytischen Erscheinungen gehören. *Engler* und *Weißberg* haben daher den Namen *Autoxykatalyse* eingeführt für alle diejenigen Prozesse, bei welchen eine Übertragung des molekularen Sauerstoffs an einen Körper B durch Vermittlung eines Körpers A, den Autoxykatalysator, zugrunde liegt.

Dieselben Forscher unterscheiden nun weiter zwei Arten von Autoxykatalyse, nämlich die

1. *molekulare Autoxykatalyse*, wenn der mit molelularem Sauerstoff reagierende Körper (indirekter Autoxydator) durch eine Vorreaktion des dritten Körpers (Pseudoautoxydator) gebildet wird. Diese Art der Sauerstoffübertragung deckt sich mit dem von *Engler* als „*indirekte Autoxydation*" bezeichneten Vorgang. Ein Beispiel hierfür bildet die Autoxydation des Zinks zu Zinkhydroxyd, die folgendes Schema veranschaulicht:

$$\underset{\text{Pseudo-autoxydator}}{Zn} + \underset{\text{sek. od. indirekt. Autoxydator}}{\underbrace{\begin{matrix} OH\ H \\ \\ OH\ H \end{matrix}}} + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \rightarrow Zn \begin{matrix} /OH \\ \\ \backslash OH \end{matrix} + \underset{\text{Moloxyd}}{\begin{matrix} H-O \\ | \\ H-O \end{matrix}}$$

2. *atomistische oder hemimolekulare Autoxykatalyse*, wenn die Übertragung des Sauerstoffs auf einem Acceptor erfolgt nach folgendem

Schema, wo A der atomistische Überträger (Katalysator) ist und B der sauerstoffaufnehmende Körper (Acceptor).

IV.
$$\underset{\text{Autoxydator}}{A} + O_2 + \underset{\text{Acceptor}}{B} \rightarrow AO_2 + B \rightarrow AO + BO$$

Es kann in diesem Falle nun aber möglich sein, daß der bei der primären Sauertoffübertragung gebildete Körper AO fähig ist, unter den gerade vorhandenen Bedingungen noch weiteren atomistischen Sauerstoff unter Rückbildung des ursprünglichen Körpers A abzugeben; dann würde der Gesamtvorgang nach folgendem Schema verlaufen:

$$A + O_2 + B \rightarrow AO_2 + B \rightarrow \underbrace{AO + BO}_{+ B \rightarrow A + 2BO.}$$

Ein Beispiel hierfür ist die Übertragung des Sauerstoffs an Glukose durch Cerosalze.

Die hemimolekulare Autoxykatalyse ist also die Übertragung des molekularen Sauerstoffs in atomistischer Form durch einen Autoxydator auf den Acceptor, wobei letzterer im Sinne des Ostwaldschen Begriffs der Katalyse — Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit einer schon für sich verlaufenden Reaktion — ein Körper sein muß, welcher schon für sich allein, wenn auch mitunter sehr langsam, sich mit Sauerstoff vereinigen kann, mit anderen Worten, er muß oxydabel sein (vgl. Engler-Weißberg, Krit. Studien üb. d. Vorgänge d. Autoxydation S. 148).

Die Metalle sind ausgesprochene Autoxydatoren. Die Alkalimetalle gehen bei der Autoxydation glatt in Peroxyde über, die ihrerseits wieder sehr energische Oxydationswirkungen auszuüben vermögen. Kupfer, Silber, Platin werden vielfach als Sauerstoffüberträger verwendet. Diese Fähigkeit dieser Metalle schreibt Engler ihrer ungesättigten Natur zu. Sie haben das Bestreben, sich mit anderen Atomen oder Atomkomplexen abzusättigen. Diese Eigenschaft bleibt ihnen auch erhalten, wenn sie in Form von Verbindungen teilweise abgesättigt sind und der ungesättigte Charakter des Metalls noch deutlich erhalten ist. So sieht Engler z. B. die Metallhydroxyde als solche „ungesättigte Verbindungen" an, da das Metall derselben fähig ist, leicht in eine höhere Oxydationsstufe überzugehen. Die katalytische Wirkung des Platins führt Engler ebenfalls auf die Bildung eines den Alkaliperoxyden analogen Körpers zurück, da mit Luft behandeltes Platin sowohl spezifische Superoxydreaktion [1]) zeigt, als auch die für Natrium charakteristische, hälftige und ganze Abgabe des durch Autoxydation aufgenommenen Sauerstoffs.

Die Engler-Weißbergsche Autoxydationstheorie bzw. die von beiden Forschern ausgesprochenen Ansichten über die Autoxykatalyse hat man nun zur Erklärung des Oxydationsprozesses der fetten Öle, besonders des Leinöltrockenprozesses, heranzuziehen versucht. Es fragt sich nun, ob die Öle Acceptoren sind im Sinne des Ostwaldschen Begriffs der Katalyse, d. h. ob sie imstande sind, auch ohne Zutun eines Autoxydators Sauerstoff aufzunehmen, so daß der Autoxydator nur eine an sich schon, wenn auch sehr langsam verlaufende Reaktion beschleunigt. Diese Frage ist unbedingt zu bejahen, denn durch die erwähnten zahlreichen Versuche von Weger,

1) Engler und Wöhler, Ztschr. f. anorg. Chem. **29**, 1, Wöhler, Ber. 1903, **36**, 3475 und Wöhler, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901.

Lippert, Mulder u. a. (vgl. S. 4ff.) ist bewiesen worden, daß die Öle an der Luft langsam Sauerstoff aufnehmen auch ohne Anwesenheit eines als Autoxydator bzw. Katalysator wirkenden Körpers.

Weiter entsteht nun die Frage, ob die sogenannten Trockenstoffe oder Sikkative als Autoxydatoren im Sinne Englers angesehen werden können. Sollte dieses der Fall sein, dann würden die Sikkative durch die Sauerstoffaufnahme Körper nach Art der Peroxyde bilden, die ihrerseits wieder den aufgenommenen Sauerstoff hälftig oder ganz an die Öle abgeben.

Die Ansichten derjenigen Forscher, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, sind sehr verschieden. Zum besseren Verständnis dürfte eine chronologische Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über den Chemismus des Leinöltrockenprozesses angebracht sein.

Die Forschungen zur Klärung des Leinöltrockenprozesses beginnen mit der Tätigkeit Mulders auf diesem Gebiet. Mulder versuchte mit Hilfe des Experiments und der Analyse Licht in das Dunkel dieses Prozesses zu bringen. Er strich Leinöl in dünner Schicht auf Glasplatten, welche er der Luft aussetzte. Nach mehreren Monaten zog er den trockenen Film mit Äther, Alkohol und Wasser aus und erhielt einen Rückstand, den er Linoxyn nannte. Die Analyse dieses Körpers ergab:

Tabelle 6. Analyse des Linoxyns (Mulder).

62,5	62,5	Proz.	C
8,9	8,8	„	H
28,6	28,7	„	O

Mulder gab daraufhin dem Linoxyn die Formel $C_{32}H_{54}O_{11}$ und vermutete, es sei ein Oxydationsprodukt des Leinölsäureanhydrids, welches er bei der trockenen Destillation des Leinöls erhalten zu haben glaubte. Weiter ließ er leinölsaures Blei auf Glasplatten trocknen, analysierte die fest und weiß gewordene Schicht und fand dafür die Formel $(C_{16}H_{25}O_5)_2$ Pb; die entsprechende freie Säure nannte er Linoxysäure und gab ihr die Formel $C_{16}H_{26}O_5$ bzw. $C_{32}H_{52}O_{10}$. Letztere Formel unterscheidet sich aber von derjenigen, welche Mulder dem Linoxyn gab, nur durch einen Mindergehalt von 1 Mol H_2O.

Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff stellte Mulder aus dem linoxysaurem Blei die freie Linoxysäure als weißen Niederschlag dar. Sie hat die Eigenschaft, beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Kalilauge sich rot zu färben. Diesen roten Körper hielt Mulder für eine rote Linoxysäure. Dieselbe Säure erhielt er aber auch aus dem Linoxyn durch Lösen in Kalilauge, Fällen mit Salzsäure und Trocknen des Niederschlags bei 100°. Die Resultate der Elementaranalyse entsprachen der Formel $C_{32}H_{52}O_{10}$ und er hielt daher die weiße und rote Linoxysäure für Isomere. Übrigens glaubte er auch, die rote Säure in die weiße zurückverwandeln zu können, wenn er erstere auf Glasplatten aufstrich und unter Befeuchten mit Äther längere Zeit der Luft aussetzte.

Eine große Anzahl von Versuchen hat Mulder auf diesem Gebiet angestellt, von denen wir heute wissen, daß die Resultate, welche sie ergaben, größtenteils Zufallswerte sind, da Mulder teils mit unreinen Körpern, teils mit Gemischen gearbeitet hat. Die Resultate aller seiner Versuche veranlaßten ihn zu folgender Ansicht über den Chemismus des Leinöltrockenprozesses:

„Zuerst zerfallen die vorhandenen Glyzeride in freie Fettsäuren und Glyzerin, und zwar beginnt die Glyzerinabspaltung bei der Leinölsäure, während die Ölsäure und festen Fettsäuren erst später frei werden. Das Glyzerin wird zu Glyzerinsäure und Acrylsäure oxydiert, schließlich sogar zu Essig-, Ameisen- und Kohlensäure. Die freie Leinölsäure spaltet Wasser ab, nimmt dann Sauerstoff auf und geht in Linoxyn über. Die festen Fettsäuren (Palmitin- und Myristinsäure) bleiben unverändert und die Ölsäure wird in geringem Grade oxydiert. Diese Vorgänge finden statt in der ersten Periode des Trockenprozesses, welche umso kürzer ist, je mehr Luft, Licht und Wärme einwirken. Der Film bleibt während dieser Zeit trocken aber elastisch. Die darauf folgende, kurze Zeit der chemischen Ruhe wird abgelöst durch eine zweite Oxydationsperiode, bei welcher auch die festen Fettsäuren, die Ölsäure und schließlich sogar das Linoxyn zu flüchtigen Substanzen oxydiert werden, wodurch der Film anfangs spröde und bröckelig wird und schließlich ganz verschwindet."

Nach Mulder haben sich Bauer und Hazura[1]) mit dem Chemismus des Leinöltrockenprozesses beschäftigt. Diese Forscher bezweifeln die Existenz der Mulderschen roten Linoxysäure und glauben, daß die Färbung nur durch Zersetzungsprodukte hervorgerufen wird. Weiter fanden sie beim Verseifen des Linoxyns noch 5 Proz. Glyzerin und bestritten daher mit Recht die Ansicht Mulders, daß das Linoxyn ein reines Anhydrid sei. Sie vermuten, daß nur das Glyzerin der Ölsäuren und festen Fettsäuren abgespalten wird, während das Glyzerid der Leinölsäure als solches Sauerstoff aufnimmt; aus diesem Grunde schlagen sie auch statt „Linoxyn" die Bezeichnung „Oxylinoleïn" vor.

Bauer und Hazura brachten nun in die Ansichten über den Trockenprozeß ein neues Moment hinein, insofern, als sie annehmen, daß durch die Oxydation der trocknenden Fettsäuren der Sauerstoff nicht nur an den freien Valenzen angelagert wird, sondern sich auch zwischen die C- und H-Atome einschiebt unter Bildung von Produkten, welche alkoholische OH-Gruppen enthalten, also z. B. Oxysäuren u. dergl. Weiter nehmen sie an, daß an dem Trockenprozeß nur die Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und die Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ beteiligt sind, da die Ölsäure bei Einwirkung des Luftsauerstoffs keine festen Oxydationsprodukte liefert, während die Linolensäure, welche 6 freie Valenzen hat, mehr Sauerstoff aufnehmen kann, als die Linolsäure, die nur 4 freie Valenzen hat und diese wiederum mehr als die Ölsäure. Je mehr ungesättigte Säuren ein Öl enthält, je höher also seine Jodzahl ist, umso besser wird es trocknen.

Weger[2]) vertritt einen ähnlichen Standpunkt wie Bauer und Hazura, indem er glaubt, daß beim Trockenprozeß nicht nur die doppelten Bindungen abgesättigt werden, sondern wahrscheinlich auch aus den CH-Gruppen C—OH-Gruppen gebildet werden. Er hält es sogar für möglich, daß aus der Linolensäure durch Oxydation eine dreifach hydroxylierte Linolensäure entsteht nach der Formel

$$C_{18}H_{30}O_2 + 6O = C_{18}H_{27}(OH)_3O_5.$$

Fahrion tat einen weiteren Schritt vorwärts in der Klärung des Leinöltrockenprozesses. Es gelang ihm mit Hilfe des Petroläthers, die „Oxysäuren"

1) Bauer und Hazura, Monatshefte f. Chem. 1888, **9**, 459, Ztschr. f. angew. Chem. 1888, **1**, 316 und 455. — 2) Weger, Chem. Rev. 1898, **5**, 249.

von den unoxydierten zu trennen (vgl. S. 66). Aus einem mit Hilfe eines Verteilungsmittels oxydierten Leinöl extrahierte er auf diese Weise die oxydierten Fettsäuren, analysierte sie und erhielt Werte, welche auffallend gut mit denen einer Dioxylinolensäure $C_{18}H_{30}O_4$ übereinstimmten. Er glaubte daher zu dem Schluß berechtigt zu sein, daß eine partielle Absättigung der Doppelbindungen durch Sauerstoff möglich ist.

Aus einem stark oxydierten Leinöl hat derselbe Forscher[1]) mit Hilfe seiner Trennungsmethode und durch die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze in Ammoniak und der gebildeten Oxysäuren in Äther drei Säuren dargestellt, analysiert und Werte erhalten, welche zwischen denen einer Di- und Tetraoxylinolensäure liegen. Aus dem Verhältnis von C zu H schließt er, daß außer der Sauerstoffaufnahme auch noch eine Wasserabspaltung stattgefunden haben muß. Den Umstand, daß die Jodzahlen[2]) der isolierten Säuren statt 163,2 bei $C_{18}H_{34}O_4$ und 74 bei $C_{18}H_{30}O_6$ nur zwischen 30 und 38 schwanken, erklärt er durch Polymerisation.

Bei der Analyse des in Äther unlöslichen Anteils der „Oxysäuren" erhielt Fahrion Resulate, welche auf ein Anhydroderivat der Hexaoxylinolensäure:

$$C_{18}H_{30}O_8 - H_2O = C_{18}H_{28}O_7$$

zutreffen und er glaubt daher, daß die Vermutung von Bauer und Hazura, die Pentaoxylinolensäure sei das Endprodukt der Autoxydation, nicht zutrifft, sondern daß letztere mindestens bis zur Hexaoxylinolensäure und vielleicht gar noch weiter gehe.

Um über die Rolle der Linolsäure beim Trockenprozeß Klarheit zu erlangen, untersuchte Fahrion oxydiertes Baumwollsamenöl, welches nach Hazura und Grüßner[3]) keine Linolensäure, sondern nur Linol- und Ölsäure enthält. Es gelang ihm vier verschiedene Oxysäuren abzuscheiden, deren Elementaranalysen zwischen Di- und Tetraoxylinolsäure liegende Werte ergaben. Die Säuren waren sämtlich imstande, noch Jod aufzunehmen, infolgedessen glaubt Fahrion, daß die Absättigung der einzelnen Doppelbindungen durch Sauerstoff sukzessive erfolgt und daß je eine Doppelbindung der Linol- und Linolensäure gegen den Luftsauerstoff indifferent und nur der Polymerisation zugänglich ist entsprechend der Entdeckung von Engler und Frankenstein[4]), daß bei der Autoxydation des Dimethylfulvens ebenfalls eine der drei Doppelbindungen nicht verändert wird. Fahrion hält es für wahrscheinlich, daß es die zwischen dem neunten und zehnten C-Atom liegende Doppelbindung, d. h. diejenige ist, welche der einzigen in der Ölsäure vorhandenen doppelten Bindung entspricht, welche dem Sauerstoff mit Erfolg Widerstand leistet, um so mehr aber der Polymerisation zugänglich ist.

Ein wenn auch damals noch bestreitbarer Beweis dafür, daß beim Trockenprozeß für jede Doppelbindung zwei Sauerstoffatome aufgenommen werden, ist bereits von Weger[5]) erbracht worden. Durch Rechnung fand er die tatsächliche Sauerstoffaufnahme des Leinöls zu 25,7 Proz. (vgl. S. 6 u. 7). Weiter errechnete er auf Grund der Angaben von Bauer und Hazura[6]) über die Zusammensetzung der flüssigen Leinölsäuren und unter der Annahme, daß

---

1) Fahrion, Ztschr. f. angew. Chem. 1891, **4**, 175, ebenda 1898, **11**, 781, Chem. Ztg. 1893, **17**, 435 und 1848. — 2) Vgl. auch Kitt, Chem. Rev. 1901, **8**, 41/42. — 3) Hazura und Grüßner, Monatshefte f. Chem. 1888, **9**, 198. — 4) Engler und Frankenstein, Ber. 1901, **34**, 2933. — 5) Weger, Chem. Rev. 1898, **5**, 250. — 6) Bauer und Hazura, Ztschr. f. angew. Chem. 1888, **1**, 312.

das Leinöl 15 Proz. gesättigte Glyzeride enthalte, die theoretische Jodzahl des Leinöls zu 204. Dieser Jodzahl entspricht gemäß dem Verhältnis J_2 zu O eine berechnete Sauertoffzahl zu 12,8. Dieses ist aber genau die Hälfte von der oben berechneten Zahl 25,7, so daß daraus folgt, daß jede Doppelbindung durch zwei Sauerstoff-Atome abgesättigt wird. Die Rechnung Wegers beruht zum Teil auf Irrtümern, die sich allerdings teilweise kompensieren; sie hat sich später als richtig erwiesen.

Engler und Weißberg, welche selbst nicht über die Autoxydation des Leinöls gearbeitet haben, führen diese Rechnung Wegers als Beweis dafür an, daß das Leinöl bei der Autoxydation molekularen Sauerstoff aufnimmt und erwähnen daher die Arbeiten von Weger und Hazura im Kapitel über die „direkte Autoxydation" (vgl. Engler-Weißberg, l. c. S. 86/87).

Das Dimethylfulven, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff von der Formel

$$\underbrace{CH=CH-CH=CH-C}=C(CH_3)_2,$$

das wie die Linolensäure:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2)_7 \cdot COOH$$

drei Doppelbindungen aufweist, wurde von Engler und Frankenstein[1]) auf sein Verhalten bei der Autoxydation eingehend untersucht. Es gelang ihnen, durch Behandeln mit Luft bzw. Sauerstoff das Dimethylfulven in einen Körper überzuführen, der den ausgesprochenen Charakter eines Peroxyds zeigte und dessen Analysenresultate der Formel $C_8H_{10}O_4$ eines Diperoxyds entsprachen. Die Autoren geben dem Körper die wahrscheinliche Formel

$$\overbrace{CH-CH=CH-CH}-\underbrace{C}_{}\overset{O_2}{\wedge}C(CH_3)_2,$$

aus der ersichtlich ist, daß auch hier bei der Autoxydation eine der drei Doppelbindungen erhalten geblieben ist. Außerdem ist dieser Körper imstande, die Hälfte seines Sauerstoffs an Acceptoren abzugeben und beweist dadurch direkt seine Zusammensetzung als Peroxyd.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß entsprechend dieser bei der Autoxydation des Dimethylfulvens nicht angegriffenen Doppelbindung auch bei den ungesättigten Fettsäuren stets eine Doppelbindung beim Trockenprozeß nicht abgesättigt wird und diese dann die Fähigkeit hat, entweder innere Umsetzungen zu stützen, wie z. B. die Bildung von Laktonen, Laktiden, inneren Estern und inneren Anhydriden oder aber mit einem oder mehreren gleichen Molekülen zu reagieren und auf diese Weise Polymerisationsprodukte zu bilden[2]).

In ausführlichen Arbeiten hat Fahrion[3]) die Erscheinungen beim Leinöltrockenprozeß im Hinblick auf die Englersche Autoxydationstheorie untersucht. Zunächst gelang ihm der qualitative Nachweis, daß tatsächlich primär Peroxyde bei der Autoxydation des Leinöls entstehen. Weiter stellte er fest, daß die von Mulder bei der Elementaranalyse des Linoxyns erhaltenen Werte für ein Gemisch von Hexaoxylinolensäure und Tetraoxylinolsäuretriglyzerid

1) Engler und Frankenstein l. c. — 2) Vgl. hierzu Lewkowitsch, Chem. Rev. 1902, **9**, 151; Borries, Inaug.-Diss. Leipzig 1902, u. a. m. — 3) Fahrion, Chem. Ztg. 1904, **28**, 1196.

zutreffen; trotzdem ist es nicht sicher, daß das Linoxyn tatsächlich ein Gemisch dieser beiden Körper ist, da einerseits bei seiner Bildung sicher auch Wasserabspaltung stattfindet und da andererseits bei der Verseifung sich Säuren abscheiden lassen, welche noch beträchtliche Jodzahlen aufweisen.

Die durch Verseifung der Leinöloxydationsprodukte mit überschüssigem Alkali erhaltenen Oxysäuren sieht Fahrion als Umlagerungsprodukte der primär entstandenen Peroxyde an. Die Verbrennungsresultate zeigten, daß auch die niedrigsten Oxydationsstufen niemals weniger als ein Molekül Sauerstoff aufgenommen hatten und bestätigen somit die Englersche Theorie.

Weiter hält Fahrion eine Polymerisation der primär entstandenen Peroxyde entsprechend der für das Acetonperoxyd[1]) nachgewiesenen für wahrscheinlich, weist aber andererseits darauf hin, daß speziell im Falle des Leinöls eine gegenseitige Neutralisierung von Doppelbindungen oder eine Verkettung von Sauerstoffatomen auch ohne Erhöhung des Molekulargewichts möglich ist, wie z. B. die Formel des Hexaoxylinolensäuretriglycerids zeigt

```
     /O·CO·C7H14·CH·CH·CH2·CH·CH·CH2·CH·CH·CH2·CH3
    /             |  |       |  |       |  |
   /              O——O       O——O       O——O
  /               O  O                  O——O
 /                |  |                  |  |
C3H5·O·CO·C7H14·CH·CH·CH2·CH·CH·CH2·CH·CH·CH2·CH3
 \                           |  |
  \                          O——O
   \              O——O       O——O       O——O
    \             |  |       |  |       |  |
     \O·CO·C7H14·CH·CH·CH2·CH.CH·CH2·CH·CH·CH2·CH3
```

Hexaoxylinolensäuretriglycerid.

Genthe[2]) wies durch Versuche einwandfrei nach, daß der Autoxydation eine Erhöhung des Molekulargewichts parallel läuft. Im übrigen nimmt er ebenfalls die primäre Bildung von Peroxyden an.

Die primäre Entstehung von Peroxyden bei der Leinölautoxydation wurde schließlich endgültig bewiesen von Fahrion[3]), der freie Leinölsäure an der Luft oxydierte, indem er Baumwolle als Verteilungsmittel benutzte. Den petrolätherunlöslichen Teil des Autoxydationsproduktes zog er mit Äther aus und erhielt so eine sirupöse Masse, welche eine beträchtliche Menge aktiven Sauerstoffs enthielt, den sie aber an Jodkalium in Eisessiglösung nur langsam abgab. Die übrigen Eigenschaften des Produktes stimmten mit denen der Mulderschen „weißen Linoxysäure" überein; es geht auch beim Erhitzen oder Behandeln mit Alkalien in die „rote Linoxysäure" über unter gleichzeitigem Verschwinden des Gehalts an aktivem Sauerstoff. Dieses führt Fahrion auf Umlagerung einer Peroxygruppe in eine Ketoxygruppe zurück

```
 |             |
CH—O         CHOH
 |  |  ——→     |
CH—O          CO
 |             |
```

1) Wulffenstein, Ber. 1895, **28**, 2264; Baeyer und Villiger, Ber. 1899, **32** 3632, ebenda 1900, **33**, 125, 858, 2485. — 2) Genthe, Ztschr. f. angew. Chem. 1906, **19** 2098, 2819. — 3) Fahrion, Ztschr. f. angew. Chem. 1910, **23**, 722.

und glaubt, daß der Unterschied der roten und weißen Linoxysäure nur darin liegt, daß die erstere ausschließlich aus Ketoxysäuren besteht, während die letztere außerdem auch „Peroxysäuren" bzw. aktiven Sauerstoff enthält.

Bei einem Autoxydationsversuch mit Leinöl erhielt Fahrion gleichfalls eine beträchtliche Menge eines aktiven Sauerstoff enthaltenden Körpers; und das in allen Lösungsmitteln unlösliche Linoxyn ergab bei der Verseifung gewisse Mengen fester Fettsäuren, welche demnach also zum Teil im Leinöl in Form gemischter Glyceride enthalten sein müssen und am Trockenprozeß teilnehmen.

Orlow[1]) fand bei einem vollkommen eingetrockneten Leinöl noch die Jodzahl 14,15. Der trockene Film bestand aus einer in Äther löslichen und einer in Äther unlöslichen Verbindung; die Menge der letzteren entspricht der Menge des aufgenommenen Sauerstoffs und Orlow hält sie für das eigentliche Linoxyn, dem er die Formel

$$[CH_3-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-CH_2-\underset{|\atop O}{CH}-\underset{|\atop O}{CH}-(CH_2)_{10}-CO]_2O$$

gibt, während er dem ätherlöslichen Teil auf Grund seiner Analysen die Formel

$$[CH_3-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-CH_2-\underset{|\atop O}{CH}-\underset{|\atop O}{CH}-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-(CH_2)_7CO]_2O$$

gibt.

Ob die Annahme dieser Formel für das Linoxyn berechtigt ist, erscheint sehr zweifelhaft, denn bis jetzt spricht nichts dafür, daß das Linoxyn ein einheitlicher Körper ist, dem eine chemische Formel zukommt, sondern alles dafür, daß es ein Gemisch mehrerer verschiedener Körper ist. Außerdem aber enthält das Linoxyn zweifellos noch Glyzerin, was aber nach obigen Formeln nicht zutrifft. Schließlich wäre nach diesen Formeln sowohl molekularer als auch atomarer Sauerstoff aufgenommen worden.

Im übrigen unterscheidet Orlow bei der Leinölautoxydation zwei gleichzeitig nebeneinander verlaufende Prozesse, und zwar einen physikalischen und einen chemischen. Der in die Ölschicht hinein diffundierende Sauerstoff verteilt sich zunächst darin nach einem bestimmten Gesetz und lagert sich dann erst an die Doppelbindungen an. Für die Diffusion des Sauerstoffs von Schicht zu Schicht leitet Orlow den Ausdruck $\frac{S}{L} = \frac{n}{1-n}$ ab, worin S die der Jodzahl entsprechende, L die in Summa aufgenommene Menge Sauerstoff und n einen Diffusionsfaktor bedeuten. Letzterer wird unter der Annahme berechnet, daß die Diffusion nach dem Gesetz $n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 \ldots . n_p$; $n < 1$ erfolgt. n stellt den Mittelwert für die Verhältnisse der in das Leinöl hinein und heraus diffundierenden Sauerstoffmoleküle dar; im Idealfalle ist für Leinöl $n = \frac{2}{3}$; dieser Wert wird als „volle Diffusionsverteilung" bezeichnet. Die Oxydation des Leinöls findet bei dickeren Schichten nur in der Oberflächenschicht statt. Der chemische Prozeß läuft dem physikalischen parallel und läßt sich bis zu einer Sauerstoffaufnahme von ca. 12 Proz. als ein Vorgang zweiter Ordnung darstellen.

---

1) Orlow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1910, **42**, 658—676.

Einen interessanten Beitrag zur Theorie des Trockenprozesses liefert eine Arbeit von Bougoult und Robin[1]). Diese Forscher fanden, daß organische Körper, wenn man sie in ungesättigten Ölen gelöst der Luft aussetzt, oxydiert werden können. So entstand aus Dichloräthylsulfid $S(CH_2CH_2Cl)_2$, wenn es in Oliven-, Baumwollsamen-, Lein-, Rizinus-, Mohn-, Terpentinöl oder Lebertran gelöst wurde, das Dichloräthylsulfoxyd $SO(CH_2CH_2Cl)_2$, dagegen nicht beim Lösen in Vaselinöl. In diesem Falle haben also die genannten Öle atomaren Sauerstoff an Acceptoren abgegeben.

Schließlich soll eine Ansicht über den Oxydationsvorgang nicht unerwähnt bleiben, die von Kreybig[2]) ausgesprochen ist. Danach sollen sich beim Behandeln der Öle mit Sauerstoff verseifbare und unverseifbare Anhydride bilden unter gleichzeitigem Eintritt von Polymerisation; an die Doppelbildungen der Kohlenstoffatome sollen sich OH-Gruppen anlagern. In der ersten Phase der Reaktion wird der Sauerstoff molekular gebunden, während in der zweiten Phase Wasserstoffsuperoxyd entsteht, welches die Bleichung hervorruft, so daß hier also nicht mehr molekularer, sondern atomarer Sauerstoff wirken würde.

Fahrion[3]) faßt die Resultate aller dieser Untersuchungen über die Autoxydation dahin zusammen, daß es

1. sicher ist, daß primär Peroxyde entstehen und ziemlich sicher, daß ausschließlich molekularer Sauerstolf aufgenommen wird, daß also nicht etwa die primären Peroxyde ihren aktiven Sauerstoff an das Leinöl als Selbstacceptor abgeben. Es ist kaum zu bezweifeln, daß zuerst die Linolensäure, dann die Linolsäure Sauerstoff aufnimmt, sowie daß die gesättigten Fettsäuren unverändert bleiben,

2. ebenfalls sicher ist, daß bei der Autoxydation des Leinöls ein Teil des Glyzerins abgespalten wird und daß es

3. nicht zu bezweifeln ist, daß diejenigen Prozesse, welche beim Erhitzen des Leinöls unter Luftabschluß dessen Verdickung herbeiführen, in geringerem oder höherem Grade sich auch bei der Autoxydation abspielen; es kann sich dabei sowohl um Polymerisation, als auch um Kondensation handeln.

Wurde im Vorstehenden das Wesentliche von dem zusammengestellt, was über die Autoxydation des Leinöls veröffentlicht worden ist, so soll im Folgenden noch kurz auf die Rolle der Sikkative, d. h. auf die Autoxykatalyse des Leinöls im Sinne Engler-Weißbergs eingegangen werden.

Wie man anfangs Katalysatoren der verschiedensten Art benutzte und nur deren Wirkungsendresultat, aber nicht ihre Wirkungsweise kannte, so verwendete man auch schon früh die heute Sikkative genannten Körper, da man rein empirisch festgestellt hatte, daß dieselben imstande waren, den Leinöltrockenprozeß zu beschleunigen. Das „Warum" und „Wie" dieser Fähigkeit kannte man aber nicht und hatte anfangs auch ganz falsche Anschauungen darüber.

Liebig[4]) glaubte, die Wirkung der Sikkative beruhe darauf, daß sie den für den Trockenprozeß hinderlichen Leinölschleim beseitigten. Diese und andere Ansichten Liebigs bestritt Mulder energisch. Er erklärte die Wirkungsweise der Mennige, die er als ein Gemisch von Bleioxyd und Bleisuperoxyd ($2PbO + PbO_2 \longleftrightarrow Pb_3O_4$) auffaßte, dadurch, daß sie in dem

---

1) Bougoult u. Robin, Mat. gr. 1920, 5733, ref. Chem. Umschau 1921, **28**, 70. — 2) Kreybig, Chem. Rev. 1915, **22**, 42. — 3) Fahrion, Chem. d. trocknenden Öle, Verl. Springer 1911, p. 180. — 4) Liebig, Liebigs Ann. 1839, **33**, 110.

Bleisuperoxyd disponiblen Sauerstoff enthalte, den sie an das Leinöl unter Bildung von Linoxysäure abzugeben imstande sei. Das Öl brauche daher den Sauerstoff nicht mehr aus der Luft aufzunehmen und könne so schneller trocknen, sodaß die Sikkative den Trockenprozeß an und für sich nicht ändern, sondern nur beschleunigen. Durch seine Versuche mit Manganborat kam er sogar zu der Ansicht, daß dieser Körper imstande sei, aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen und diesen wieder an das Leinöl abzugeben. Den Ausdruck „Katalysator", welcher bereits 1835 von Berzelius in die Chemie eingeführt war, benutzte Mulder nicht, obwohl seine Arbeiten erst mehrere Jahrzehnte später erschienen.

Weger[1]) wies bereits nach, daß die Trockenkraft des Leinöls nicht proportional der zugesetzten Sikkativmenge steigt, sondern daß bei einem gewissen Gehalt ein Optimum erreicht wird. Dieses ist ein wesentliches Merkmal der Katalysatoren[2]). Um festzustellen, ob die Wirkung der Sikkative auf der Fähigkeit, leicht Sauerstoff aufzunehmen und wieder abzugeben, beruht, versuchte Weger Hydrochinon und Chinon als Sikkative zu verwenden, aber nur mit geringem Erfolg.

Ch. van Zoul[3]) fand, daß das Mangansuperoxyd beim Erhitzen mit Leinöl reduziert wird und somit katalytisch wirkt. Er glaubte, daß durch den abgespaltenen Sauerstoff die Leinölsäure in hydroxylierte Säuren übergeht, welche in Form ihrer Mangansalze den Sauerstoff der Luft zu übertragen vermögen.

Überträgt man nun das, was Engler und Weißberg über die hemimolekulare oder atomistische Autoxykatalyse gesagt haben (vgl. S. 41 ff.) auf die Wirkungsweise der Sikkative, so müßte der Katalysator — in diesem Falle also das Sikkativ — aus der Luft molekularen Sauerstoff aufnehmen, um ihn in atomarer Form an den Acceptor — in diesem Falle das Leinöl — weiterzugeben. Andererseits ist bei der molekularen Autoxykatalyse, welche nach Engler-Weißberg mit der indirekten Autoxydation identisch ist, der Pseudoautoxydator — in diesem Falle das Sikkativ — nicht derjenige Körper, welcher zugleich den molekularen Sauerstoff bindet, sondern er bildet nur infolge seines durch seine ungesättigte Natur bedingten Bestrebens, sich mit bestimmten Resten abzusättigen, durch diese primäre Reaktion und den molekularen Sauerstoff einen neuen, den „indirekten Autoxydator", meistens Wasserstoffsuperoxyd oder ein anderes Superoxyd. Als Beispiel sei hier die katalytische Wirkung des Manganoxydulhydrats beim Weldonprozeß genannt, die Engler und Weißberg[4]) folgendermaßen formulieren:

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>Mn\!\!<\;+\;\begin{matrix}OH\ H\\OH\ H\end{matrix}\;+\;\begin{matrix}-O\\|\\-O\end{matrix}\;=\;\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>Mn\!\!<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\;+\;H_2O_2$$

$$\downarrow$$

$$O{=}Mn\!\!<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\;+\;H_2O$$

Danach besitzt das ungesättigte Manganoxydulhydrat die Fähigkeit Hydroxylgruppen aufzunehmen. Bei Berührung mit der Luft werden die dabei ab-

1) Weger, Ztschr. f. angew. Chem. 1897, **10**, 404. — 2) Vgl. die Definition der Katalyse nach Bredig S. 40. — 3) Ch. van Zoul, Oil, paint and drug reporter 1903, 26. — 4) Engler-Weißberg, l. c. p. 111.

gestoßenen H-Atome durch den Luftsauerstoff gebunden und es entsteht das Mangantetrahydroxyd bzw. das daraus gebildete „Mangansuperoxydhydrat" der sog. Braunstein. Das dabei gleichfalls gebildete Wasserstoffsuperoxyd wird sekundär ebenfalls zur Oxydation von Manganhydroxydul zu Braunstein verbraucht. Bei diesem Prozeß ist die Gegenwart von Wasser unerläßlich, das beim Trockenprozeß aber nicht vorhanden zu sein braucht, sondern erst sekundär entsteht. Wenn trotzdem intermediär Wasserstoffsuperoxyd entstehen sollte, so könnte auch dieses nur atomaren Sauerstoff an das Leinöl abgeben. Engler und Weißberg[1]) sehen es übrigens als feststehend an, daß bei von selbst verlaufenden Oxydationsprozessen die Metalle imstande sind, auch im trockenen Zustande den Sauerstoff direkt zu Peroxyden zu binden, daß sie also direkte Autoxydatoren sind.

Ostwald hält den Leinöltrockenprozeß — auch ohne Sikkative — für eine Autokatalyse. Der Prozeß wird durch das Licht beschleunigt.

Ausführlich hat sich Genthe[2]) mit dem Chemismus des Leinöltrockenprozesses beschäftigt. Seine Versuchsanordnung wurde bereits beschrieben (vgl. S. 18). Die Resultate, welche er erhielt, stimmten mit dem nach der Ostwaldschen Formel für Autokatalysen $\frac{dx}{dt} = k(m + x) \cdot (a - x)$ berechneten gut überein. Um über die Natur des Autokatalysators Aufschluß zu erhalten, machte Genthe Versuche, das Leinöl zu oxydieren unter Zusatz von je 1 Proz. Säuren der Essigsäurereihe oder anderen organischen Körpern, wie Glyzerin, Benzaldehyd, Formaldehyd, Mesityloxyd, Acroleïn usw.; doch war die erzielte Beschleunigung nur äußerst gering. Dagegen erzielte er durch Belichtung mit ultraviolettem Licht eine bedeutende Erhöhung der Trockenkraft. Er glaubt daher, daß das Leinöl Firnischarakter erhält, wenn man es anoxydiert und daß der Autoxykatalysator peroxydartiger Natur ist. Die Sikkative hält Genthe aber nur für Pseudokatalysatoren, denn als er seine Versuche mit Zusatz verschiedener Mangan- und Bleisikkative wiederholte, wurde die Versuchsdauer nicht sehr wesentlich abgekürzt (im Dunkeln statt 50 ca. 14, in zerstreutem Tagelicht statt 10 ca. 8 Tage) und die Kurven behielten die S-Form (vgl. S. 18), so daß der Autokatalysator neben dem Sikkativ entsteht. Aus diesem Grunde faßt Genthe die Sikkative nur als Pseudokatalysatoren auf. Im Uviollicht waren die Sikkative vollkommen wirkungslos.

Fokin[3]) fand bei seinen Versuchen, daß auch bei Gegenwart starker Katalysatoren der Einfluß des Lichtes deutlich hervortrete.

In dem Verfahren, welches sich Genthe[4]) auf diese Erkenntnis hin schützen ließ, will er dadurch, daß er Leinöl dem Luftsauerstoff aussetzte und mit Uviollampen belichtete, oder dadurch, daß er es im Anodenraum oxydiert, Peroxyde erzeugen, welche er als die eigentlichen Katalysatoren auffaßt, da sie den Trockenprozeß beschleunigen, während alle anderen Trockenmittel nur die Bildung dieser Peroxyde befördern und somit als Pseudokatalysatoren anzusehen sind.

Von großer Wichtigkeit sind die Arbeiten, welche Fokin[5]) über die Wirkungsweise der Sikkative beim Leinöltrockenprozeß veröffentlicht hat.

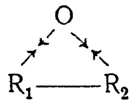
1) Engler-Weißberg, l. c. p. 94. — 2) Genthe, Ztschr. f. angew. Chem. 1906, **19**, 2087 u. 2819. — 3) Fokin, Ztschr. f. angew. Chem. 1909, **22**, 1494. — 4) Genthe, D. R.-P. Nr. 195663 vom 6. Jan. 1906, vgl. auch S. 19). — 5) Fokin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1907, **39**, 307 u. 609; ebenda 1908, **40**, 276, Ztschr. f. angew. Chem. 1909, **22**, 1451 u. 1492ff.; vgl. auch S. 22.

Nachdem er die Metalle entsprechend ihrer katalytischen Wirkungskraft in eine Art Spannungsreihe geordnet hat (vgl. S. 22), geht er dazu über, die bisher veröffentlichten Betrachtungen über den Oxydationsprozeß, besonders die Versuche Genthes, einer Kritik zu unterziehen. Er ist der Ansicht, daß man bei den Gentheschen Versuchen mit demselben Recht annehmen kann, daß eine direkte Anlagerung von molekularem Sauerstoff stattfindet, welche durch die Lichtwirkung beschleunigt wird. Über seine eigenen Versuche schreibt Fokin folgendes:

„Die Erscheinung einer durch ungesättigte Verbindungen hervorgerufenen Sauerstoffabsorption von reinerer Natur — ohne Bildung von Spaltungsprodukten — konnte ich bei Gegenwart von Metalloxyden konstatieren, welche die Rolle von Überträgern und Beschleunigungsfaktoren spielen. Wie a priori zu erwarten war, führte diese Katalyse zu Oxyden, bei welchen die Hälfte (oder eine ihr nahestehende Menge) der theoretischen Sauerstoffmenge absorbiert worden war.“ Fokin erläutert dieses an folgendem Schema, wo A das als Katalysator dienende Metall bzw. Metalloxyd ist, und B das Öl vorstellt, welches die Rolle des Acceptors spielt:

$$AO_2 + B \rightarrow AO + BO \quad \text{oder} \quad AO_2 + 2B \rightarrow A + 2BO$$

Hier reagiert die Hälfte des am Autoxydator in seinem aktivsten Zustande, d. h. in Form freier Atome gebundenen Sauerstoffs mit dem Acceptor, indem er durch seine freien Valenzen den ungesättigten Körper an der Doppelbindung absättigt, wie folgendes Schema zeigt:



Über die Wirkungsweise der Sikkative sagt Fokin, daß sich während des Prozesses unbeständige höhere Oxydverbindungen des Metalls bilden (vielleicht durch Vermittlung von Nebenvalenzen), die ununterbrochen einen Teil ihres Sauerstoffs in atomarer Form an den Acceptor abgeben gemäß der allgemeinen Formel:

$$MO_2 + R_1CH{=}CHR_2 \rightarrow MO + R_1CH\text{—}CHR_2 \text{ (mit O-Brücke)}$$

und sich hierauf neu oxydieren.

Fokin hat dann weiter die Kinetik des Trockenprozesses ausführlich untersucht und eine sehr deutliche Gesetzmäßigkeit des Reaktionsverlaufs festgestellt. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Reaktion in einigen Fällen durch die logarithmische Kurve: $k = \frac{1}{t} \lg \frac{a-x}{a}$ ausgedrückt wird, d. h. ein Beispiel einer rein monomolekularen Reaktion vorstellt; in anderen Fällen dagegen oder bei schwachen Katalysatoren oder geringen Mengen derselben wird die erste Phase durch eine Gerade wiedergegeben und man wäre daher berechtigt, den Prozeß durch ein System zweier Gleichungen zu deuten, für die Gerade $x = k_1 \cdot t$ und für die logarithmische Kurve $k_2 = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$. Die Gerade erscheint als Tangente zur logarithmischen Kurve.

Fokin hält es außerdem für nicht zweifelhaft, daß die Reaktion in einer bestimmten, sozusagen physikalischen Situation stattfindet; den Einfluß von

Faktoren physikalischen Charakters muß man berücksichtigen und wenn man diesen Standpunkt akzeptiert, so muß man als die wahrscheinlichste Erklärung für das Phänomen des linearen Verlaufs die Theorie von Nernst annehmen, welche zwei Faktoren untrennbar miteinander verbindet, nämlich den physikalischen — Diffusionserscheinung — und die chemische Umwandlung selbst[1]).

Bei den Versuchen Fokins veränderte sich die Katalysationsgeschwindigkeit nicht proportional der Katalysatormenge, was er dem Einfluß des Zusammenwirkens der Diffusionsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion zuschreibt.

Das abweichende Verhalten mancher Reaktionskurven, das sich besonders bei Mangan, Chrom und Nickel zeigt, erklärt er dadurch, daß einerseits der Prozeß infolge des langsamen Verlaufs unter bedeutendem Einfluß der äußeren Umstände steht und daß andererseits eine allmähliche Bildung höherer Oxydformen der Metalle sehr wahrscheinlich ist, welche dann als energische Vermittler hervortreten.

Bei Betrachtung der Versuche Genthes kommt Fokin zu dem Resultat, daß z. B. seine typischen Versuche mit den ultravioletten Strahlen in ihrem Verlauf besser durch die einfache Formel für monomolekulare Reaktionen $\frac{d_x}{d_t} = k(a - x)$ ausgedrückt werden. Dann wird aber die Gegenwart oder die Bildung eines Autokatalysators zweifelhaft gerade bei den Versuchen, die für Genthe als Beweis für seine Annahme der indirekten Autoxydation gelten.

Fokin faßt schließlich die Resultate seiner Untersuchungen folgendermaßen zusammen:

„Die Oxydationskatalyse läßt sich durch eine ununterbrochene Übertragung von Sauerstoff mittels höherer Oxyde erklären, wobei die sich bildenden niederen Oxyde wieder in höhere Formen übergehen.

Der Prozeß der Abgabe von Sauerstoff an den Acceptor verläuft ununterbrochen unter Vermittlung der umkehrbaren Veränderungen der Oxyde. Daher erscheinen bei der Oxydationskatalyse diejenigen Metalle im periodischen System Mendelejews als die aktiveren, welche Neigung zur Bildung höherer Oxyde besitzen.

Je nach den physikalischen Bedingungen und Katalysatormengen wird der Prozeß entweder durch eine Gerade (bei überwiegendem Einfluß von physikalischen Faktoren) ausgedrückt, oder er verläuft, wie bei den Reaktionen erster Ordnung, nach einer logarithmischen Kurve, welche durch die Gleichung $k = \frac{1}{t} \cdot \lg \frac{a}{a - x}$ gegeben ist, wenn die Grundreaktion (Oxydation des Acceptors) die Geschwindigkeit aller begleitenden Prozesse in hohem Maße überwiegt.

Kolloidale Lösungen — als Zustand, in welchem der Katalysator im Grade der vollkommensten Verteilung und folglich mit einer maximalen Oberfläche auftritt — geben die größten Umwandlungsgeschwindigkeiten des Acceptors. Wenn also die Menge (oder was dasselbe ist, die Konzentration) des Katalysators genügend gewählt wird, so verläuft der Prozeß nach einer Kurve, welche der idealen sehr nahe steht, d. h. nach einer logarithmischen.

Der von uns beobachtete Oxydationsprozeß ist ein Fall der hemimolekularen Autoxydation; bei Genthe dagegen geht unter dem Einfluß der chemischen Strahlen ein beschleunigender Prozeß der molekularen Autoxydation

---

1) Vgl. hierzu S. 50 und Orlow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1910, **42**, 658.

vor sich, welche von einem Zerfall des Hauptprodukts in CO_2, CO, HCOOH und andere flüchtige Produkte begleitet ist. Dagegen liefert unser Prozeß der hemimolekularen Autoxydation derartige flüchtige Produkte nicht (?); folglich sind wir berechtigt anzunehmen, daß die Reaktion hier unter größerer Reinheit verläuft als bei Genthe."

Es sei hier noch bemerkt, daß Fokin[1]) feststellte, daß eine Temperaturerhöhung um 10° die Oxydationsgeschwindigkeit annähernd verdoppelte.

Roch[2]) unterscheidet streng zwei zwangläufig nacheinander verlaufende Phasen beim Leinöltrockenprozeß.

1. Phase $>C=C + O_2 \rightarrow >C-C<$ (mit $O-O$ an beiden C)

2. Phase $>C-C<$ (mit $O-O$) $\rightarrow >C-C< + O$ (mit einem O an beiden C)

Die erste Phase führt zum labilen Peroxyd (Säurezahl 22), die zweite zum stabilen Oxyd. Jeder von beiden Prozessen kann durch geeignete Katalysatoren beschleunigt werden, z. B. die erste Phase durch Ba, Pb, Licht, die zweite durch Co, Mn usw. Wird nun Phase 1 beschleunigt, so steigt die Säurezahl intermediär auf 22, um dann langsam spontan wieder zu sinken; der dabei frei werdende Sauerstoff bewirkt in statu nascendi partielle Verbrennung des Linoxyns (vgl. Selbstentzündung des in Haufen liegenden Linoxyns der Linoleumindustrie). Einen besseren Firnis erzielt man demnach, wenn Prozeß 2 beschleunigt wird, den besten und raschest trocknenden schließlich durch Vereinigung zweier Katalysatoren, von denen der eine Phase 1, der andere Phase 2 beeinflußt. So wird die sonst rätselhafte Tatsache zur Selbstverständlichkeit, daß ein gemischter Blei-Manganfirnis erheblich schneller trocknet, als ein einfacher Blei- und ein einfacher Manganfirnis.

Die obige Oxydform ist wohl nicht als solche im Linoxyn enthalten, sondern es tritt Kondensation zwischen je zwei Fettsäureresten ein, etwa in der Form

$$\begin{array}{c} >C-O-C< \\ | \quad\quad | \\ >C-O-C< \end{array}$$

Die daraus zu ziehende Folgerung, daß das Molekulargewicht des Öles sich beim Trocknen annähernd verdoppelt, ist experimentell bereits bewiesen worden[3]).

Schließlich ist noch ein Versuch von Fahrion[4]) zu erwähnen, welcher einerseits freie Leinölsäure, andererseits dieselbe mit einer einem Gehalt von 1 Proz. Pb entsprechenden Menge leinölsaurem Blei versetzte, in Porzellanschalen auf Baumwolle verteilt, der Luft aussetzte und alle 24 Stunden die Gewichtszunahme ermittelte. Die erhaltenen Zahlen zeigen, daß das Blei nicht nur eine Beschleunigung, sondern auch eine Erhöhung der Sauerstoffaufnahme bewirkt. In den Endprodukten dieser Versuche bestimmte Fahrion einerseits die Jodzahl der entstandenen Linoxysäure zu 65,7 bzw. 60,3, andererseits deren Gehalt an aktivem Sauerstoff in beiden Fällen zu 0,9 Proz. Er zieht daraus denselben Schluß, wie bereits Mulder vor ihm, daß die Sikka-

1) Fokin, l. c. p. 1494. — 2) Roch, Ztschr. f. angew. Chem. 1911, **24**, 80ff. — 3) Vgl. Borries, Inaug.-Diss. Leipzig 1902; Genthe, Ztschr. f. angew. Chem. 1906, **19**, 2087; Taverne, Inaug.-Diss. d. techn. Hochschule Delfft, 1913. — 4) Fahrion, Ztschr. f. angew. Chem. 1910, **23**, 724.

tive den Chemismus der Leinölautoxydation nicht ändern, sondern lediglich beschleunigen und abkürzen. Außerdem rechnet Fahrion die für die entstandenen Oxysäuren gefundenen Jodzahlen auf Leinölsäure um und zieht die Differenz zwischen der ursprünglichen Jodzahl derselben und der Jodzahl nach Ablauf des Versuchs, d. h. also, er stellt die Abnahme der Jodzahl fest. Da nun aber die Jodzahlabnahme zur Gewichtszunahme bei der Anlagerung von Sauerstoffatomen sich verhalten muß wie $J_2 : O = 253{,}8 : 16 = 15{,}86 : 1$, bei der Anlagerung von Sauerstoffmolekülen aber wie $253{,}8 : 32 = 7{,}93 : 1$, so müßte im ersten Falle eine Sauerstoffaufnahme von 7,1 bzw. 7,4 Proz., im zweiten eine solche von 14,3 bzw. 14,9 Proz. stattgefunden haben. In Wirklichkeit betrug aber bei dem Fahrionschen Versuch die Sauerstoffaufnahme 13,1 und 15 Proz. Daraus geht hervor, daß einerseits in beiden Fällen, d. h. sowohl bei Anwesenheit als auch bei Abwesenheit von Sikkativen ausschließlich molekularer Sauerstoff aufgenommen wurde und daß andererseits bei der Autoxydation der freien Leinölsäure unter jenen Versuchsbedingungen flüchtige Substanzen nur in sehr geringer Menge entstehen können. Aus der zweifellos berechtigten Annahme, daß der Leinöltrockenprozeß in derselben Weise verläuft, wie die Autoxydation der freien Leinölsäure, zieht Fahrion den Schluß, daß also auch bei jenem Prozeß primär ausschließlich Peroxyde gebildet werden und somit Fokins Behauptung, daß die Sikkative atomaren Sauerstoff übertragen, nicht zutrifft.

Fahrion kommt auf Grund aller seiner Untersuchungen und Betrachtungen zu dem Schluß, daß der Trockenprozeß des Leinöls als eine direkte Autoxydation, derjenige der Leinölfirnisse als eine molekulare Autoxykatalyse zu betrachten ist, bei welcher die Sikkative als echte Katalysatoren undissoziierten, molekularen Sauerstoff übertragen.

Dieser Überblick über die zahlreichen Arbeiten, welche die inneren Vorgänge beim Trockenprozeß der fetten Öle zum Gegenstand haben, zeigt deutlich, daß man noch weit davon entfernt ist, diesen Prozeß restlos und in allen Einzelheiten einwandfrei erklären zu können. Zwar haben die umfangreichen Untersuchungen aller oben genannten Forscher und vieler anderer schon mehr und mehr Licht in das Dunkel der komplizierten chemischen Umsetzungen gebracht, welche beim Trockenprozeß möglicherweise Platz greifen. Der Trockenprozeß der fetten Öle spielt in der Industrie eine bedeutende Rolle und es wäre daher zu wünschen, wenn es wissenschaftlich arbeitenden Forschern gelingen würde, dieses Problem einwandfrei zu lösen und somit die sich bereits über Jahrzehnte bzw. über ein halbes Jahrhundert erstreckenden Bemühungen endlich einmal von Erfolg gekrönt sein würden[1]).

Eigenschaften, Zusammensetzung und Analyse oxydierter Öle.

Wie aus dem vorhergehenden Kapitel hervorgeht, bilden alle trocknenden, oxydierten Öle an der Luft nach kurzer Zeit eine mehr oder minder feste und harte, teils zähe und elastische Haut, den Film. An sonstigen äußerlichen Veränderungen beim Trockenprozeß ist die Zunahme der Konsistenz zu erwähnen, außerdem bei manchen Oxydationsverfahren eine Aufhellung des

1) Während des Druckes dieses Werkes erschien eine Abhandlung von Tschirch (Chem. Umschau 1925, **32**, 29) über Autoxydationen bei Fetten usw., auf die hiermit noch hingewiesen sei.

Öles, andererseits aber auch ein Dunklerwerden, letzteres besonders bei Anwendung einiger bestimmter Sikkative. Innerliche Veränderungen beziehen sich hauptsächlich auf die verschiedenen Kennzahlen und chemischen Umsetzungen der einzelnen Komponenten, aus denen die Öle zusammengesetzt sind.

Die Veränderungen der Kennzahlen des Leinöls beim Trockenprozeß sind je nach der Herkunft, Alter, Trockendauer u. a. m. sehr verschieden und stehen oft in keinem Verhältnis zueinander. Eine Untersuchung von Sheppard[1]) zeigt das in sehr deutlicher Weise.

Jodzahl. Die mit der Sauerstoffaufnahme fortschreitende Abnahme der Jodzahl ist bereits mehrfach erwähnt worden. Man sollte eigentlich annehmen, daß ein altes, hart aufgetrocknetes Firnishäutchen die Jodzahl Null hat. Nach Lewkowitsch ist das aber nicht der Fall; er fand für festes Leinöl (Scrimöl) 52,5, doch dürfte diese hohe Jodzahl darauf zurückzuführen sein, daß die untersuchte Substanz noch unverändertes Leinöl enthielt. Die Bestimmung der Jodzahl bei festem Leinöl macht Schwierigkeiten, weil es kein Lösungsmittel gibt, das es restlos zu lösen vermag. Meister benutzte heißen Eisessig, der noch das beste Lösungsmittel darstellt, aber die Firnishaut auch nur bis auf einzelne Reste zu lösen vermag. 48 Stunden nach dem Aufstrich lösen sich z. B. nur noch 50 Proz. des Linoxyns in Eisessig. Allerdings kann man das feste Häutchen dadurch löslich machen, daß man es mit Eisessig versetzt und diesen bis auf einen kleinen Rest abdestilliert. Das zurückbleibende (acetylierte) Produkt ist nun in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln (außer Petroläther) löslich.

Meister[2]) untersuchte zwei einige Monate alte Leinöle und verglich die Jodzahl und Gewichtszunahme beim Trockenprozeß (s. Tabelle 7).

Tabelle 7. Abnahme der Jodzahl und Zunahme des Gewichts beim Trocknen des Leinöls.

		Firnis	Trockenzeit in Stunden					
			2	4	6	8	10	12
Firnis I	J.-Z.	153,8	131,6	105,0	73,9	47,3	26,9?	—
	Gew.-Zunahme in Proz. . .	—	5,4	10,2	16,8	17,9	18,5	18,6
Firnis II	J.-Z.	156,8	136,1	104,0	74,8	48,8	29,1?	—
	Gew.-Zunahme in Proz. . .	—	5,1	10,0	16,2	17,4	18,0	18,1

Es ist anzunehmen, daß nach der 10. und 12. Stunde die Jodzahl noch weiter fällt, solange wie überhaupt noch eine Sauerstoffaufnahme zu konstatieren ist; infolgedessen ist es nicht unwahrscheinlich, daß dem Linoxyn tatsächlich die Jodzahl Null zukommt.

Ingle und Woodmansey[3]) konstatierten ebenfalls beim Blasen des Leinöls Fallen der Jodzahl und Steigen des spezifischen Gewichts. Durch Behandeln des oxydierten Leinöls mit Petroläther und Äther trennten sie es in je einen petrolätherlöslichen, ätherlöslichen und ätherunlöslichen Anteil, die sie als „nichtoxydiertes Öl, partiell oxydiertes Öl und Linoxyn" bezeichneten.

1) Ref. Mat. gr. 1919, 5213, vgl. auch Chem. Umschau 1919, **26**, 182 u. 204. — 2) Meister, Chem. Rev. 1910, **17**, 260. — 3) Ingle u. Woodmansey, Journ. soc. chem. ind. 1920, **28**, 101, Mat. gr. 1920, 5466, ref. Chem. Umschau 1921, **27**, 140.

Sie ermittelten dann den Gehalt an Oxysäuren und gelangten zu der Ansicht, daß die Säureradikale der Triglyzeride des Leinöls gegenseitig austauschbar sind, und daß ihr „Linoxyn" vorwiegend aus Glyzeriden der Linol- und Linolensäuren besteht. Sie nehmen beim geblasenen und gekochten Leinöl die Bildung von Peroxyden an und unterscheiden ziemlich scharf zwischen oxydiertem und polymerisiertem Leinöl. Die Ansicht von Reid[1]), daß die Oxydation auch beim Linoxyn nie zur Ruhe kommt, fanden sie bestätigt. Sie fanden bei sehr altem Wachstuch und Linoleum, daß ein Teil des Linoxyns in 5prozentiger Sodalösung löslich geworden war, ebenso in Äther. Sie nehmen an, daß bei der „Überoxydation" des Linoxyns ein sodalöslicher Körper von folgender Formel entsteht:

$$C_3H_5\left[OCO\,(CH_2)_x\begin{pmatrix}CH - CH\\ | \quad\quad | \\ O - O\end{pmatrix}_x(CH_2)_xCOOH\right]_3.$$

Ob das tatsächlich der Fall ist, steht noch dahin. Es erscheint aber sehr unwahrscheinlich, daß hier eine mehrbasische Säure entstehen sollte.

Kitt[2]) stellte fest, daß die Jodzahlen je nach den Versuchsbedingungen sehr verschieden ausfallen können. Den Grund für dieses Verhalten vermutet er darin, daß außer der Addition des Jods bei Leinöl auch leicht eine Substitution durch Jod stattfinden kann, die um so leichter eintritt, je größer unter sonst gleichen Verhältnissen die angewandte Jodmenge ist und je länger es auf das Öl einzuwirken Gelegenheit hat.

Acetylzahl.

Kitt versuchte die Acetylzahl zur Aufklärung des Sauerstoffabsorptionsvorganges zu verwerten, aber die Acetylierung der Fettsäuren lieferte zu divergierende Resultate, als daß irgendwelche Schlüsse daraus auf die Sauerstoffaufnahme der Öle gezogen werden konnten.

Spez. Gew.

Mit dem Fortschreiten des Trockenprozesses erfährt das spezifische Gewicht eine Zunahme. Dieses schwankt bei Leinöl $\frac{15^0}{15^0}$ zwischen 0,9315 und 0,9410 (vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 335).

Sabin[3]) fand, daß die Dichte eines trockenen Firnishäutchens 1,098 beträgt, also etwa 18 Proz. mehr als die Dichte des rohen Öles. Charitschkoff[4]) untersuchte das spezifische Gewicht verschiedener Firnisse und fand stets über 0,930; er schließt daraus, daß man das spezifische Gewicht zur Feststellung von Verfälschungen, z. B. mit Mineralöl, heranziehen kann.

Sherman und Falk[5]) geben in einer ausführlichen Arbeit über den „Einfluß des Luftsauerstoffs auf die analytischen Konstanten fetter Öle" einen Weg, wie man mit Hilfe des spezifischen Gewichts aus der Jodzahl eines oxydierten Öles die Jodzahl des ursprünglichen Öles berechnen kann. Man soll zu der gefundenen Jodzahl des veränderten Öles für das Anwachsen des spezifischen Gewichts der Probe um je 0,001 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$ 0,8 hinzuzählen. Falls das spezifische Gewicht der ursprünglichen Probe unbekannt ist, soll das mittlere spezifische Gewicht der Ölart benutzt werden, zu welcher das zu untersuchende Öl gehört.

---

1) Reid, Journ. soc. chem. ind. 1894, 1020. — 2) Kitt, Chem. Rev. 1901, **8**, 41/42. — 3) Sabin, Journ. ing. eng. chem. **3**, 84—86 (27) XII, 1910; ref. Chem. Centralbl. 1912, I, 55. — 4) Charitschkoff, Chem. Rev. 1914, **21**, 14. — 5) Shermann u. Falk, Journ. am. chem. soc. 1905, Mai.

Refraktometerzahl.

Parallel mit der Zunahme des spezifischen Gewichts läuft eine Zunahme der Refraktometerzahl. Die zuletzt genannten Autoren fanden bei verschiedenen Proben stark oxydierter Öle, daß der Brechungsindex mit dem spezifischen Gewicht zwar wächst, aber nicht in gleichem Maße, sodaß das spezifische Refraktionsvermögen, nach der Formel von Landolt $\frac{N-1}{D}$ berechnet, beträchtlich erniedrigt wird. Hat ein Öl eine niedrige Jodzahl und ein niedriges spezifisches Brechungsvermögen bei hohem spezifischen Gewicht und hoher Refraktions- und Maumenézahl, so kann man annehmen, daß es einer teilweisen Oxydation unterlegen ist.

Estor[1]) benutzt die Refraktionszahl zum Nachweis von Verfälschungen und behauptet, wenn frisches oder gekochtes Leinöl bei 25⁰ eine höhere Refraktionszahl als 84,5 zeigt, so liege Verdacht auf Harzöl oder harzsaure Metallsalze vor. Liegt sie aber unter 80, so müsse man auf halb- oder nichttrocknende Öle schließen. Es sollen sich auf diese Weise Verfälschungen bis zu 5 Proz. herab nachweisen lassen.

Procter und Holmes[2]) bestimmten die spezifischen Gewichte und Refraktionszahlen oxydierter Öle und fanden, daß letztere mit ersteren zunehmen; dagegen gelang es ihnen nicht, die Dispersion als Unterscheidungsmerkmal für die verschiedenen Öle heranzuziehen, da sie bei allen Ölen zwischen 39 und 40 lag und während der Oxydation konstant blieb oder 1—2 Skalenteile stieg. Außerdem fanden sie bei einigen Ölen die auffallende Tatsache, daß die Jodzahl während der ersten 3—4 Stunden des Blasens konstant blieb, wogegen die Refraktionszahl bereits stieg; war aber die Veränderung der Jodzahl dann eingeleitet, so ging sie schnell weiter.

Neander[3]) prüfte Leinölfirnisse im Zeißschen Butterrefraktometer bei 25⁰ daraufhin, ob sie mit Mineralöl oder Harzöl verfälscht waren. Er fand daß ein Zusatz dieser beiden Stoffe zu einem Firnis die Refraktometerzahl erhöht, und zwar bewirkte das Harzöl bei gleicher Menge eine 3mal größere Erhöhung als Mineralöl. Die Refraktometerzahl schwankt bei reinem Firnis bei 25⁰ zwischen 87 und 88 Skalenteilen für die grüne und zwischen 89 und 90 Teilen für die schwarze Grenzlinie (Hefelmann und Mann fanden 80,5 bis 84,5 bei homogenem Licht).

Verseifungszahl.

Mann zieht außerdem noch die Verseifungszahlen als Kriterium heran. Reiner Firnis besitzt eine Verseifungszahl von 193 im Mittel. Findet man diese nur wenig erniedrigt bei relativ hoher Refraktionszahl, so wird auf Zusatz von Harzöl geschlossen werden können, eine stark erniedrigte Verseifungszahl bei unveränderter Refraktionszahl läßt auf Mineralöl schließen.

Das Refraktometer wurde in die Firnisanalyse eingeführt durch Hefelmann und Mann[4]), deren Versuche von Schick[5]) erweitert wurden. Weger[6]) prüfte die Angaben dieser Autoren auf ihre Allgemeingültigkeit und Brauchbarkeit in der Praxis nach. Es ergab sich zunächst, daß alle Öle, welche längere Zeit erwärmt waren oder Sauerstoff aufgenommen hatten, wesentlich stärker ablenkten als die entsprechenden rohen Öle, wobei längeres Erhitzen

1) Estor, Mat. gr., Jahrg. 3, Nr. 21; ref. Chem. Rev. 1910. **17**, 59. — 2) Procter u. Holmes, Journ. soc. chem. ind. Bd. 24, Nr. 24; Chem. Rev. 1906, **13**, 58. — 3) Neander, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 53; ref. Chem. Rev. 1903, **10**, 60. — 4) Hefelmann u. Mann, Pharm. Zentralh. 1895, 685. — 5) Schick, Chem. Rev. 1899, **6**, 47. — 6) Weger, Ztschr. f. angew. Chem. 1899, **12**, 300 u. 330; Chem. Rev. 1899, **6**, 117.

auf niedrige Temperatur denselben Effekt hatte wie kurzes auf hohe, und freiwillige Oxydation durch Stehenlassen an der Luft wie Einblasen von Luft. Ferner stellte Weger fest, daß eine Unterscheidung von gekochtem, geblasenem und lange an der Luft gestandenem Leinöl mittels des Refraktometers ebensowenig möglich ist, wie die Erkennung eines Zusatzes von Harz, Harzöl oder Harzpräparaten. Diese letzteren erhöhen eben die Refraktion genau so, wie die vorher genannten Operationen. Was die mit Hilfe von Sikkativen gewonnenen Firnisse anbetrifft, so erhöht der Zusatz von 1 Proz. Resinat die Refraktion um ca. 1°. Dasselbe tut aber bei mäßigem Luftzutritt auch ein- bis zweistündiges Erhitzen auf 150°.

Der Einfluß des Lichtes ist im ganzen gering. Die Refraktion der verschiedenen Mineralöle bewegt sich in sehr weiten Grenzen, während Harz und Harzöl stets sehr stark, weit über 105° ablenken, was aber beispielsweise auch Holzöl tut. Terpentinöl verändert seine Refraktion beim Stehen an der Luft sehr schnell und beträchtlich. Im allgemeinen ergibt sich aus den von Weger mitgeteilten Zahlen, daß die An- oder Abwesenheit von Mineralöl aus der Ablenkung nicht zu ersehen ist; man könnte sogar ein niedrig ablenkendes Mineralöl benutzen, um einen betrügerischen Zusatz von Harz oder Harzöl zu verdecken.

Rohes Leinöl ist nach Fahrion[1]) folgendermaßen zusammengesetzt:

Tabelle 8. Zusammensetzung des Leinöls (nach Fahrion, Chemie der trocknenden Öle).

	Unverseifbares	0,5—1,5	Proz.
Gesättigte Fettsäuren	(Palmitin-, Myristin-, Stearin- u. Arachinsäure)	8—9	„
	Ölsäure	15—20	„
	Linolsäure	25—35	„
	Linolensäure, Isolinolensäure	35—45	„
	Glyzerinrest	4—5	„

Diese Befunde Fahrions sind von mehreren Forschern[2]) wiederholt nachgeprüft worden mit dem Resultat, daß sie bis auf geringe Abweichungen als richtig anzunehmen sind.

Wie setzt sich nun aber ein oxydiertes Leinöl zusammen, bzw. welchen Veränderungen unterliegen die einzelnen Komponenten des rohen Leinöls bei der Oxydation?

Gehalt an Unverseifbarem

Zunächst was den Gehalt an Unverseifbarem anbetrifft, so hat Fendler[3]) dargetan, daß bei der Oxydation des Leinöls der Gehalt desselben an Unverseifbarem sich nicht erhöht; letzterer erreicht in reinem Leinöl, sowohl rohem wie gekochtem, nie 2 Proz. Fendler gibt sogar eine Methode an, wie man durch Bestimmung des Unverseifbaren Verfälschungen nachweisen kann. Zu dem gleichen Resultat kommen Thoms und Fendler[4]). Im Gegensatz dazu behauptet Niegemann[5]), daß frische Leinöle ungesättigte

1) Fahrion, Ztschr. f. angew. Chem. 1903, **16**, 1193ff. u. 1910, **23**, 1107; Chem. Rev. 1904, **11**, 78; ebenda 1910, **17**, 164, Chemie d. trocknenden Öle, Verl. Springer 1911, S. 102; vgl. auch ds. Hdb. Bd. II, S. 386. — 2) Vgl. z. B. Coffey, Chem. soc. trans. 1921, **119**, 1408, ref. Chem. Umschau 1921, **28**, 300. — 3) Fendler, Ber. d. deutsch. phys. Ges. 1904, Heft 4; Chem. Rev. 1904, **11**, 125. — 4) Thoms u. Fendler, Chem. Ztg. 1906, **30**, 69; ref. Chem. Rev. 1906, **13**, 254. — 5) Niegemann, Chem. Ztg. 1904, **28**, 9 u. 62; Chem. Rev. 1904, **11**, 54 u. 206; ebenda 1905, **12**, 158.

Eiweißstoffe gelöst enthalten, die sich beim Stehen an der Luft infolge Oxydation als Schleim ausscheiden. Bleibt nun das Leinöl längere Zeit mit dem Bodensatze stehen, so sollen sich diese Eiweißbestandteile wieder teilweise im Öl auflösen und als Folge dessen eine geringe Erhöhung des Unverseifbaren eintreten. Er fand für mehrere Muster Leinöl im Durchschnitt 3,5 Proz. Unverseifbares.

Hiergegen wendet sich Fendler, indem er die Resultate seiner zahlreichen Untersuchungen aufrecht erhält und behauptet, ein Leinöl mit mehr als 2 Proz. Unverseifbarem sei als verfälscht zu betrachten. Benedikt-Ulzer[1]) gibt als Gehalt an Unverseifbarem bei Leinölfirnissen 0,3—0,72 Proz. an, Roch[2]) in frischem Leinöl 0,43—1,71 Proz. (in Firnissen immer unter 2 Proz.).

Dagegen fand Williams[3]) auffallend hohe Zahlen, nämlich 1,27—2,43 Proz. Da aber im übrigen die anderen Analysenresultate von Williams zu Zweifeln Anlaß geben, so ist anzunehmen, daß auch diese Zahlen zu hoch sind. Ob die Ansicht Fendlers richtig ist, bedarf noch der Nachprüfung, wenn auch heute schon die Mehrzahl der Forscher dazu neigt, sie als richtig anzuerkennen.

Thoms und Fendler[4]) bezeichnen die Bestimmung der Jodzahl des Unverseifbaren als ausschlaggebenden Faktor für den Nachweis kleiner Mengen Mineralöl im Leinöl. Sie fanden, daß die Jodzahl des Unverseifbaren auch bei monatelangem Aufbewahren des Leinöls an der Luft — allerdings im Dunkeln — nicht merklich beeinflußt wird, erst bei Luft- und Lichtzutritt findet eine — wenn auch belanglose — Erhöhung statt, die wesentlich wird, wenn man das Leinöl zu Firnis eintrocknen läßt.

Barany[5]) gibt folgende Schnellmethode zur approximativen Bestimmung der bei 100° nicht flüchtigen, unverseifbaren Teile von Leinölfirnis an:

10 g Firnis werden mit 30 ccm Alkohol und 5 ccm wässeriger Kalilauge (1 : 1) 20 Minuten auf dem Wasserbade gekocht, darauf ergänzt man die Flüssigkeit mit Alkohol auf 50 ccm, vermischt mit 100 ccm Petroläther (spez. Gew. 0,640) und schüttelt mit 100 ccm Wasser. 50 ccm der Petrolätherschicht werden bei 100° getrocknet; das Gewicht des Rückstandes mit 20 multipliziert gibt dann den Prozentgehalt des Firnisses an Unverseifbarem.

Das Unverseifbare des Leinöls besteht aus Phytosterin. Auf die Vermutung Fahrions[6]), daß dieses bei der Säureabnahme des Leinöls vielleicht katalytisch wirkt, ist bereits a. a. O. hingewiesen worden. Er stellte fest, daß beim Erhitzen dieses Öles sich zunächst die Säurezahl erhöht, bei weiterem Erhitzen aber wieder abnimmt.

Säurezahl

Die anfängliche Zunahme der Säurezahl beruht nach Hall[7]) auf der Verseifung der im Leinöl enthaltenen Glyceride durch die zugesetzten Metallverbindungen, welche die Rolle von Basen spielen. Die Glyceride werden in Glyzerin und die betreffenden freien Fettsäuren gespalten, letztere bedingen dann die Erhöhung der Säurezahl. Die darauf einsetzende Abnahme der Säurezahl wird zum Teil erklärt durch die Bildung von Laktonen und inneren Anhydriden aus den Fettsäuremolekülen.

1) Benedikt-Ulzer, Analyse d. Fette, p. 434. — 2) Roch, Chem. Rev. 1898, **5**, 75. — 3) Williams, Journ. soc. chem. ind. 1898, 305; ref. Chem. Rev. 1895, **5**, 144. — 4) Thoms u. Fendler, Chem. Ztg. 1906, **30**, 69; ref. Chem. Rev. 1906, **13**, 254. — 5) Barany, Ztschr. f. analyt. Chem. 1914, **53**, 684; ref. Chem. Rev. 1915, **22**, 21. — 6) Fahrion, Farben-Ztg. 1912/13, **18**, 2111. — 7) Hall, Oil, paint and drug Rep. Bd. 64, Nr. 17; ref. Chem. Rev. 1903, **10**, 288.

Fahrion wies nach, daß außerdem beim Erhitzen von Leinölsäure eine geringe Menge von Phytosterin-Fettsäure-Estern entsteht, die ebenfalls eine Herabsetzung der Säurezahl mit sich bringt, darüber hinaus aber eine weit größere Menge Carboxyl auf einem anderen, bis jetzt nicht bekannten Wege verschwindet. An anderer Stelle berichtet Fahrion[1]), daß die Säurezahl geblasener Öle nicht konstant ist, und erklärt diese Tatsache aus der Unbeständigkeit der Glyceride und anderer Ester der Oxysäuren, welche die Eigenschaft haben, leicht zu zerfallen.

Eine ausführliche Arbeit über die Veränderungen der Kennzahlen des Leinöls beim Trockenprozeß hat Kitt[2]) mitgeteilt, welcher fand, daß der anfänglichen Zunahme der Säurezahl eine Verringerung der Ätherzahl entspricht.

Oxysäuren.

Daß die bei der Oxydation des Leinöls sich bildenden Oxysäuren bei fortschreitender Sauerstoffeinwirkung sich zu Laktonen bzw. inneren Anhydriden umlagern, ist wiederholt festgestellt worden. So bestimmten z. B. Tortelli und Pergami[3]) das mittlere Molekulargewicht der löslichen Fettsäuren des Leinöls und fanden, daß diese infolge des Gehaltes an Linol- und Linolensäure sehr stark an der Laktonbildung beteiligt sind.

Ferner konstatierte Lewkowitsch[4]), daß das zur Linoleumbereitung dienende „feste Leinöl" wie andere Öle bei der Abscheidung der Fettsäure wasserlösliche Säuren abgab. Er fand die Verseifungszahl höher als die Säurezahl und schloß daher auf die Gegenwart von Laktonen. Bei Versuchen, letztere zu isolieren, zeigte es sich jedoch, zumal beim Bestimmen der Säure- und Verseifungszahl, daß zwar die Gegenwart von Laktonen nicht zu bezweifeln sei, jedoch noch andere Oxydationsprodukte angenommen werden müßten. Lewkowitsch hält es für zweifelhaft, ob die zunächst bei der Oxydation entstehenden Oxysäuren gesättigte sind, jedenfalls deutet die hohe Jodzahl derselben auf das Gegenteil. Die Menge der gebildeten Laktone ist nach seiner Ansicht gering, sie dürfte nicht mehr als 4—6 Proz. betragen.

Kreybig[5]) untersuchte sogenanntes Dicköl und fand, daß es schwer verseifbar ist und sich beim Erwärmen auf 170^0—180^0 unter Wasserverlust tief braunrot färbt. Aus dieser Tatsache schließt er ebenfalls auf die Bildung von Laktonen und außerdem von verseifbaren und unverseifbaren Anhydriden unter gleichzeitigem Eintritt von Polymerisation.

Eine ausführliche Arbeit über den Einfluß laktonbildender Oxysäuren (besonders der γ-Oxysäuren) und Laktone auf die Bestimmung der chemischen Kennzahlen für Fettsäuren ist von Browne[6]) veröffentlicht worden. Wenn die gemischten Fettsäuren Laktone enthalten, was eine Differenz zwischen den Neutralisationszahlen a und den Verseifungszahlen s anzeigt, so ergibt sich das mittlere Molekulargewicht m der ursprünglichen laktonfreien Fettsäuren aus der Formel[7]):

$$m = \frac{56108 + 18{,}016 \cdot (s - a)}{s}.$$

1) Fahrion, Farben-Ztg. 1912/13, **18**, 1227. — 2) Kitt, Chem. Rev. 1901, **8**, 41/42. — 3) Tortelli u. Pergami, Chem. Rev. 1902, **9**, 182. — 4) Lewkowitsch, Analyst 24, 319; ref. Chem. Rev. 1902, **9**, 151. — 5) Kreybig, Farben-Ztg. 1914/15, **20**, 742/43, ref. Ztschr. f. angew. Chem. 1915, **28**, II, 378. — 6) Browne, Journ. ind. eng. chem. 1915, **7**, 30—34; ref. Chem. Rev. 1915, **22**, 53. — 7) 56108 = Mol.-Gew. KOH · 1000; 18,016 = Mol.-Gew. H_2O.

Was die Acetylzahlen anbetrifft, so meint Browne, daß im Hinblick darauf, daß die Laktone aus präexistierenden Oxysäuren gebildet werden, die Acetylzahl von Benedikt-Ulzer, d. h. die Esterzahl der acetylierten Säuren, ein zuverlässigerer Maßstab für den ursprünglichen Hydroxylgehalt der Fettsäuren sei, als die Lewkowitschsche Acetylzahl, welche die Milligramme KOH angibt, die zur Verseifung des gebundenen Acetyls in den acetylierten Fettsäuren erforderlich sind. Beispielsweise läßt sich γ-Oxystearinsäure in Form ihres Glycerides acetylieren, während die acetylierte Fettsäure wegen der Bildung von Stearolakton keine Acetylzahl aufweist. Schließlich gibt Browne eine Formel zur Berechnung der wahren, ursprünglichen Acetylzahl an und empfiehlt eine Kombination der Benedikt-Ulzerschen und Lewkowitschschen Acetylzahlbestimmungsmethode als einfachstes Aufklärungsmittel über die chemischen Veränderungen, welche bei unlöslichen Fettsäuren als Folge der Oxydation Platz greifen.

Nach Marcusson[1]) tritt unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs einerseits Polymerisation ungesättigter Verbindungen ein, andererseits lagern vorhandene Doppelbindungen Sauerstoff an unter Bildung von Oxysäuren und Laktonen und schließlich findet, wenn auch in untergeordneter Menge, Spaltung von Doppelbindungen unter Bildung niedrig molekularer, flüchtiger Säuren statt. Als Erkennungsmittel empfiehlt er die Bestimmung der Reichart-Meißlschen Zahl, welche die beim Blasen infolge oxydierender Spaltung gebildeten flüchtigen Oxysäuren anzeigt. Außerdem gibt er eine Methode an, mit deren Hilfe man feststellen kann, ob in einer Mischung ein geblasenes, fettes Öl vorliegt.

Fahrion[2]) stellte fest, daß die Alkohollöslichkeit der Öle durch das Blasen nicht erhöht wird und faßt diese Tatsache als Erklärung dafür auf, daß die Oxysäuren nicht in Form von Triglyceriden, sondern als gemischte Glyceride vorhanden sind. Außerdem fand er Peroxysäuren und konstatierte, daß beim Blasen die Verseifungszahl steigt, was durch die Oxysäuren bedingt ist, welche außer der Carboxylgruppe noch schwach saure Gruppen enthalten, welche nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali in Erscheinung treten.

Eine Zunahme der Verseifungszahl fand Lohmann[3]) beim Blasen des Rüböls und Gill[4]) bei Olivenöl, das der Luft und Wärme ausgesetzt war. Die Angaben Gills werden von Ryan und Marshall[5]) bestätigt.

Williams[6]) bestimmte gelegentlich seiner bereits erwähnten Untersuchung über die Menge des Unverseifbaren in oxydierten Leinölen die Verseifungszahl und die Bromabsorption derselben und fand eine Zunahme der ersteren, dagegen beträchtliche Abnahme der letzteren (bis auf 71,36 Proz., bezogen auf die Bromabsorption bei rohem Leinöl).

Hexabromidzahlen.

Eibner und Muggenthaler[7]) bestimmten die Hexabromidzahlen fetter Öle nach einer von ihnen angegebenen ausführlichen Methode und fanden, daß dieselben bei Firnissen beträchtlich vermindert werden. Standöle liefern überhaupt keine Hexabromide, Mohnöl und Holzöl praktisch ebenfalls

1) Marcusson, Chem. Rev. 1905, **12**, 290. — 2) Fahrion, Farben-Ztg. 1912/13, **18**, 1227. — 3) Lohmann, Chem. Rev. 1911, **18**, 184. — 4) Gill, Journ. am. chem. soc. Bd. 30, Nr. 5; ref. Chem. Rev. 1908, **15**, 172. — 5) Ryan u. Marshall, Am. Journ. pharm. 1907, Bd. 79, 308 15, durch Chem. Rep. 1907, Nr. 69; ref. Chem. Rev. 1907, **14**, 250. — 6) Williams, Journ. soc. chem. ind. 1898, 305; ref. Chem. Rev. 1898, **5**, 144. — 7) Eibner u. Muggenthaler, Farben-Ztg. 1912/13, **18**, 131.

nicht. Perillaöl lieferte die Zahl 64,12 (=23,5 Proz. Linolensäure), rohes Rüböl im Mittel 6,31 und Sojabohnenöl 7,17.

Hehner und Mitchell[1]) haben die Bromderivate einiger fetter Öle untersucht und fanden, daß alte und geblasene Leinöle nur wenig oder gar keine Hexabromide gaben, dagegen mit Brom viel Bromwasserstoff. Als sie Brom auf rohes Leinöl direkt einwirken ließen, erhielten sie 24—25 Proz. einer in Äther schwer löslichen Bromverbindung.

Fahrion[2]) gibt eine Methode zur Analyse oxydierter Öle an, nach welcher die Menge des Unverseifbaren, der Gehalt des Öles an unoxydierten, nicht flüchtigen Fettsäuren und an Oxysäure sich bestimmen läßt.

Marcusson[3]) teilt ein Verfahren mit, nach welchem sich das spezifische Gewicht und einige Kennzahlen geblasener Öle, besonders wenn sie in Mischung mit Mineralölen vorliegen, ermitteln lassen.

Shermann und Snell[4]) untersuchten die Verbrennungswärme einiger Öle und fanden beim Leinöl, daß dieses, obschon es im rohen Zusland auffallend niedrige Werte aufweist, noch niedrigere Resultate gibt, wenn es durch Kochen oder Blasen eingedickt worden ist.

Wenn bisher dargetan wurde, daß beim Trockenprozeß der Firnisse Oxysäuren, Laktone und Anhydride entstehen und Spaltung in Glyzerin und Fettsäuren stattfindet, so ist damit noch nicht gesagt, daß dieses die einzigen vor sich gehenden chemischen Umsetzungen sind. Die Möglichkeit der Bildung neuer Körper ist im Gegenteil eine sehr große, man kann fast sagen unbeschränkte. So werden sich stets bei Firnissen, welche Metallsikkative enthalten, Metallglyzeride in geringen Mengen bilden. Hannay[5]) wies z. B. das Entstehen von Bleiglyzeriden nach, wenn man Öl mit Bleiglätte bei 170° behandelt. Es ist möglich, daß hierauf das von Lippert[6]) erwähnte Nachkleben von Bleifirnissen beruht.

Ingle[7]) nimmt an, daß bei der Einwirkung von Bleiglätte auf Leinöl nicht nur fettsaures Blei entsteht, sondern auch „Glyzerylbleilinoleat" nach folgender Gleichung, wobei unter L die Gesamtheit der Leinölfettsäure zu verstehen ist:

$$C_3H_5(OL)_3 + 2PbO = Pb(OL)_2 + C_3H_5(OL)\left(\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>Pb\right)$$

Kitt[8]) wies nach, daß beim Erhitzen des Leinöls ein geringer Teil der Triglyzeride zersetzt wird.

Lidow[9]) zieht aus dem Umstand, daß Firnisse einen geringeren Glyzeringehalt aufweisen, als die unveränderten Öle, ferner daraus, daß die abgeschiedenen, unlöslichen Fettsäuren, die gar kein Glyzerin mehr enthalten, bedeutend langsamer trocknen als Firnis, den Schluß, daß das Glyzerin eine wichtige Rolle beim Trockenprozeß spielt.

Da bei dem Trockenprozeß ohne Zweifel die Fettsäureglyzeride des Leinöls zum Teil gespalten werden, ist anzunehmen, daß die dabei entstehenden

1) Hehner u. Mitchell, Chem. Rev. 1899, **6**, 55. — 2) Fahrion, Ztschr. f. angew. Chem. 1898, **11**, 781; ref. Chem. Rev. 1898, **5**, 202/3. — 3) Marcusson, Mittlg. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt, Jahrg. 29, Heft 1; ref. Chem. Rev. 1911, **18**, 64. — 4) Shermann u. Snell, Journ. chem. soc. London 1901, 164; ref. Chem. Rev. 1901, **8**, 144. — 5) Hannay, Seifens.-Ztg. 1904, **31**, 379; ref. Chem.-Ztg. 1904, **28**, 361 und Farben-Ztg. 1904/05, **10**, 2. — 6) Lippert, Ztschr. f. angew. Chem. 1903, **16**, 365. — 7) Ingle, Ztschr. f. angew. Chem. 1917, **30**, II, 341. — 8) Kitt, Chem. Rev. 1901, **8**, 40. — 9) Lidow, Russ. Rev. üb. d. Fettind. 1900, 38; ref. Chem. Rev. 1900, **7**, 121.

freien Säuren außer den bereits genannten Umsetzungen, denen sie unterliegen, teilweise direkt oxydiert werden zu einer Reihe von Oxydationsprodukten, deren Entwicklungsmöglichkeit gegeben ist.

So fanden z. B. Marcusson[1]) und Scala[2]), daß aus Ölsäure unter dem Einfluß des Lichts und des Luftsauerstoffs unter anderem folgende Körper entstehen: Ameisen-, Essig- und Buttersäure, Oenanthaldehyd, Oenanthsäure, Acelaïnsäure, Sebazinsäure und wahrscheinlich auch Dioxystearinsäure. Canzoneri und Bianchini[3]) fanden außerdem Nonylsäure, Nonylaldehyd, Stearolakton und einige nicht identifizierte Säuren. Salway[4]) konstatierte außerdem, daß Leinöl und Leinölsäure, wenn man sie bei 100° bis zur Sättigung mit Luft oder Sauerstoff behandelt, Acroleïn liefern. Nun ist nach Fahrion[5]) Ölsäure nur zu 17,5 Proz. im Leinöl enthalten, dagegen Linol-, Linolen-, Isolinolen-, Myristin- und Palmitinsäure zusammen zu etwa 77,5 Proz. Eine einfache Überlegung sagt daher, wie ungeheuer groß die Anzahl der aus diesen Säuren möglicherweise entstehenden Oxydationsprodukte sein kann und wie schwierig es daher sein muß, alle diese Umsetzungsprodukte analytisch nachzuweisen.

Bestimmung der Gesamtoxysäuren.

In sehr eingehender Weise hat Fahrion[6]) versucht, die Umsetzungsprodukte bei der Leinöloxydation festzulegen und die einzelnen Anteile analytisch zu trennen. Die Bestimmung der Gesamtoxysäuren nimmt er auf folgende Weise vor. Man verseift etwa 3 g des Öles mit überschüssiger, alkoholischer Lauge in einer Porzellanschale unter Umrühren, bis der Alkohol vollständig vertrieben ist. Die Seife wird in 50—70 ccm heißen Wassers gelöst und die Lösung in einem Scheidetrichter gespült. Man fügt 100 ccm Petroläther hinzu, säuert die Seifenlösung mit Salzsäure an, schüttelt tüchtig durch und läßt längere Zeit, am besten über Nacht, stehen. Wenn man nun die wässerige Lösung unten abzieht, so legen sich die Oxysäuren an die Wand des Scheidetrichters an, so daß man die Petrolätherlösung unfiltriert oben abgießen kann. Die zurückbleibenden Oxysäuren werden noch mehrmals mit Petroläther gewaschen und schließlich in wenig warmem Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung spült man in eine tarierte Platin- oder Porzellanschale und verdunstet den Alkohol vorsichtig auf dem Wasserbad. Den Rückstand bringt man auf einem stark kochenden Wasserbad zu konstantem Gewicht. Man kann annehmen, daß hierbei wie im Wassertrockenschrank eine Temperatur von 95° nicht überschritten wird. Die festen Oxysäuren, d. h. die ätherunlöslichen, werden auf die gleiche Weise bestimmt, nur indem anstatt Petroläther Äther genommen wird. Beide Bestimmungen müssen aber in getrennten Operationen vorgenommen werden. Auch die Zusammensetzung der Oxysäuren ermittelte Fahrion. Er fand außerdem, daß das Unverseifbare bei der Autoxydation der Öle bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert und neue unverseifbare Körper nicht gebildet werden.

Heute kann man wohl behaupten, daß die Oxydation der Öle stets von einer Reihe parallel laufender Prozesse begleitet wird. Bereits Liebig[7]) äußerte die Ansicht, daß nicht die Oxydation allein die einzige Ursache sei,

1) Marcusson, Chem. Rev. 1903, **10**, 248. — 2) Scala, Chem. Zentralbl. 1898, I, 439. — 3) Bianchini, Annali, Chim. Appl. 1914, Bd. 1, 24; ref. Chem. Rev. 1914, **21**, 117. — 4) Salway, Journ. chem. soc. 1916, 109, 138; ref. Chem. Umschau 1916, **23**, 105. — 5) Fahrion, Ztschr. f. angew. Chem. 1903, **16**, 1193ff.; ebenda 1918, **23**, 1107. — 6) Fahrion, Chem. Umschau 1920, **27**, 158, 201; ebenda 1921, **28**, 520. — 7) Liebig, Liebigs Ann. 1841, **34**, 238.

welche die Firnisbildung bedingt, sondern es müsse nach seiner Ansicht auch die Verseifung des Öles eine wichtige Rolle dabei spielen. Als er jedoch bei den freien Fettsäuren keine gute Trockenfähigkeit feststellen konnte, meinte er, die Zerstörung des Pflanzeneiweißes sei nötig, um ein schnelleres Trocknen zu erzielen. Ob diese letztere Behauptung Berechtigung hat, mag dahin gestellt bleiben; bei den geringen Mengen des in den Ölen enthaltenen Pflanzeneiweißes ist eigentlich kein Grund dafür vorhanden, daß dieses die Firnisbildung in irgendeiner Richtung ungünstig beeinflussen könnte.

Was die erstere Ansicht Liebigs anbetrifft, so ist anzunehmen, daß, wenn auch nur in geringem Maße, der Verseifungsvorgang doch ein ständiger Begleiter des Trockenvorgangs ist. Eine partielle Verseifung der Öle dürfte bei der Oxydation stets auftreten.

Bereits Charitschkoff[1]) betont, daß bei Verwendung von Blei- oder Mangan-Oxyden und -Salzen ein Teil derselben in Lösung geht, wodurch außer der Oxydation zweifellos auch eine partielle Verseifung stattfindet, d. h. es bilden sich Salze dieser Metalle mit organischen Säuren unter Freiwerden von Glyzerin. Auch Hall[2]) wies auf diese Erscheinung hin.

Andererseits ist es aber auch wahrscheinlich, daß die Oxydation der Öle in vielen Fällen von einem hydrolytischen Spaltungsprozeß begleitet wird. So führten Ware und Christman[3]) die Hautbildung bei Firnissen, die längere Zeit der Luft ausgesetzt waren, auf Hydrolyse zurück. Sie glauben, daß sich die infolge der Spaltung frei gewordenen Fettsäuren mit dem Metall des betr. Trockenstoffs, bzw. bei Farben mit dem Metall-Farbpigment zu Seifen verbinden, welche an die Oberfläche steigen. Die Forscher wollen die Hautbildung dadurch unterbinden, daß sie ein wasserfreies Schutzkolloid zusetzen, z. B. Palmitinsäure oder ölsaure Tonerde oder aber ein wasserhaltiges Emulgierungsmittel, dessen wirksamer Stoff keine verseifende Wirkung auf das Leinöl ausübt. In derart emulgierten Fetten soll keine Abscheidung eintreten, wahrscheinlich weil bereits Metallseifen vorhanden sind. Wie weit die Annahmen dieser Autoren zutreffen, bedarf noch der Aufklärung, da man bisher die Hautbildung als eine Oxydation in Verbindung mit Polymerisation ansah.

Die wiederholt ausgesprochene Ansicht einer parallel der Oxydation verlaufenden Polymerisation gewinnt durch eine Untersuchung von Stern[4]) über das Kumaronharz an Wahrscheinlichkeit. Stern erhielt durch Destillation des Kumaronharzes ein Depolymerisationsprodukt, das er Kumaronöl nennt. Versetzt man dieses mit löslichen Trockenmitteln, z. B. harzsaurem Blei oder harzsaurem Mangan, so nimmt es die Eigenschaft eines trocknenden Öles an. Stern glaubt, daß dieser Vorgang auf Polymerisation beruht, da dabei weder Sauerstoffaufnahme noch Gewichtszunahme stattfindet; wird das Kumaronöl nach Auflösen von 5 Proz. gefälltem Bleimanganresinat bei 50° 6 Stunden lang geblasen, so resultiert nur ein außerordentlich zähes, kaum noch fließendes Öl von Firnischarakter. Stern glaubt daher, daß die Sikkative auch die Polymerisation katalytisch beschleunigen. Marcusson[5]) hat in einer ausführ-

1) Charitschkoff, Trudy bak. rtd. Imp. russ. techn. Obschtsch, 1899, **14**, 386; ref. Chem. Rev. 1901, **8**, 13. — 2) Hall, Oil, Paint and Drug Rep. Bd. 64, Nr. 17; ref. Chem. Rev. 1903, **10**, 288. — 3) Ware u. Christman, Journ. ind. eng. chem. **8**, 879; ref. Chem. Centralbl. 1918, 1, 680, Chem. Umsch. 1918, **25**, 71. — 4) Stern, Ztschr. f. angew. Chem. 1919, **32**, I, 246; ref. Chem. Umsch. 1919, **26**, 132. — 5) Marcusson, Mitt. Matpr. Amt 1920, **38**, 313, ref. Chem. Umschau 1921, **28**, 104.

lichen Arbeit das gemeinsame Auftreten von Oxydation und Polymerisation beim Blasen und Erhitzen fetter Öle konstatiert.

Man ist anzunehmen berechtigt, daß der Vorgang der Polymerisation jede Fettoxydation in mehr oder minder großem Umfange begleitet. Wiederholt hat man bei der Oxydation des Leinöls und anderer fetter Öle ein Zusammentreten mehrerer Moleküle nachweisen können. Die Polymerisation der fetten Öle ist aber auch als solche, nicht nur als Nebenerscheinung anderer Prozesse von größter Wichtigkeit, so daß es zweckmäßig erscheint, dieselbe ausführlich in einem besonderen Kapitel zu behandeln.

Über verschiedene oxydierbare Öle.

Wenn von oxydierbarem und oxydiertem Öl die Rede ist, so handelt es sich fast ausnahmslos um Leinöl, das in der Tat in der Industrie der oxydierten Öle bei weitem die größte Rolle spielt, während allen anderen Ölen nur untergeordnete Bedeutung zukommt. Trotzdem hat man unablässig versucht, auch andere Öle, besonders die trocknenden, zur Firnisfabrikation heranzuziehen. Aber leider muß man zugestehen, daß dieses meist mit geringem Erfolg geschah.

Holzöl.

Nur das chinesische Holzöl, das noch besser trocknende Eigenschaften als das Leinöl hat, findet heute in diesem Industriezweig ausgedehnte Anwendung. Rohes Holzöl auf eine Glasplatte gestrichen, trocknet schneller als Leinöl, hat aber die unangenehme Eigenschaft, einen trüben Film zu bilden. Man hat dieses Verhalten auf die Anwesenheit von schleimigen und eiweißartigen Körpern zurückgeführt, ob mit Recht bedarf noch des Beweises. In der Kälte wird das Öl wachsartig und scheidet stearinsaure Salze aus, es kann daher in rohem Zustand nicht verwendet werden und auch gereinigt kann es das Leinöl nicht ersetzen, sondern nur als Beimischung dienen, um einen Firnis härter, zäher und schneller trocknend zu machen. Das Holzöl kann mit Blei- und Mangansalzen behandelt werden, darf aber nicht über 180° erhitzt werden, da es sonst schnell in eine Gallerte übergeht. Man erhitzt es am besten vorsichtig bei 180°, nimmt dann den das Öl enthaltenden Kessel vom Feuer und rührt die fein gepulverten Salze hinein. Bleiverbindungen sollen sich besser eignen als Manganverbindungen, und zwar sollen 2 Proz. vom Gewicht des Öles genügen. Von Manganverbindungen soll das Manganborat noch am brauchbarsten sein, und zwar in Mengen von $^1/_2$—1 Proz. Bei Verwendung von Resinaten ist Vorsicht geboten.

Im Kapitel „Polymerisation" wird auf das Holzöl noch näher eingegangen werden.

Sonnenblumenöl.

Von trocknenden Ölen ist es besonders das Sonnenblumenöl (vgl. ds. Hdb. II. Bd., S. 323ff.), das wiederholt die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen hat. Bock[1]) berichtet, daß es ein schönes, helles Öl ist, welches sich mit Erfolg als Ersatz für Leinöl verwenden läßt. Mit leinölsaurem Mangan soll sich ein Firnis darstellen lassen, der einem guten Leinölfirnis an Trockenkraft kaum nachsteht. Auch für die Lackfabrikation soll es brauchbar sein und die besonders gute Eigenschaft besitzen, bei starkem Erhitzen (über 300°) die helle Farbe zu behalten. Petrow behauptet, Sonnenblumenöl sei einstweilen nicht zu Firnissen zu gebrauchen, da es an Verfahren mangelt, es brauchbar zu machen, es trockne sehr langsam. Ausführlich beschäftigt sich Andés[2]) mit den trocknenden Eigenschaften dieses Öles. Er

1) Bock, Farben-Ztg. 1917/18, **23**, 650. — 2) Andés, Chem. Rev. 1909, **16**, 275.

fand, daß das rohe Öl an der Luft sich so gut wie gar nicht verändert, dagegen sofort trocknende Eigenschaften bekommt, wenn man es vorher auf etwa 300° erwärmt. Ein überraschendes Resultat erhielt Andés, als er das Öl mit Blei (nach Livache) und einem Mangansalz behandelte. Ein so behandeltes Leinöl trocknete in 5 Stunden, Sonnenblumenöl dagegen in 7 Stunden, während ein Gemisch aus Leinölfirnis und rohem Sonnenblumenöl 56 Stunden dazu gebraucht. Sonnenblumenöl läßt sich zu Standöl verkochen und gibt dann mit Zinkweiß hochglänzende Emailfarben.

Fokin[1]) gelang es, mit Hilfe von Cobaltsikkativen aus dem Sonnenblumenöl einen Firnis darzustellen, der die Forderung des schnellen Eintrocknens zur Genüge befriedigt. Bei einem Cobaltgehalt von 0,33 Proz. war der Firnis innerhalb 6 Stunden hart aufgetrocknet ohne zu kleben.

Baumwollsamenöl.

Durch vorsichtiges Erwärmen von Baumwollöl auf 130° mit einem Cobaltsikkativ erhielt er einen Firnis, der auf Glas aufgestrichen bereits nach $2\frac{1}{2}$—$2\frac{3}{4}$ Stunden nicht mehr klebte. Gleichzeitig beobachtete er ein Mattwerden der Ölschicht, was er auf Polymerisation zurückführte.

Perillaöl.

Ein anderes Öl, welches bei entsprechend niedrigem Preis Aussichten zu haben scheint, eine Rolle in der Firnisfabrikation spielen zu können, ist das Perillaöl (vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 340). Nach Fox[2]) trocknet es zwar langsamer als Leinöl, gibt aber bessere Ölhäute. Meister[3]) berichtet, daß es in Japan Verwendung zu Firnissen findet. Das Perillaöl hat eine sehr hohe Jodzahl (206) und beträchtliches Sauerstoffaufnahmevermögen (18—21 Proz.). Rohes Öl hat die Eigenschaft, wie Quecksilber in Tropfen oder auch in Streifen zusammenzulaufen. Dieser Übelstand läßt sich beseitigen, wenn man das Öl einmal schnell auf 250° erhitzt; dann trocknen aus Perillaöl hergestellte Dicköle ohne Trockenstoffzusatz gleichmäßig auf. Firnisse aus diesem Öl trocknen ungemein rasch — etwa in 6 Stunden gegen 10 Stunden bei einem gleichwertigen Leinölfirnis — und bilden eine feste, glänzende und gleichmäßige Haut. Außerdem haben sie gegenüber Leinölfirnissen noch den Vorteil der helleren Farbe. Diese Angaben Meisters werden von Rosenthal[4]) bestätigt, der außerdem berichtet, daß sich Sikkative außerordentlich leicht in Perillaöl auflösen und Firnisse liefern, welche beträchtlich schneller und mit höherer Sauerstoffaufnahme trocknen als die entsprechenden Leinölfirnisse. Das mit Blei und Mangan behandelte Öl soll ungleichmäßig unter Bildung von Flecken und Streifen trocknen, doch lassen sich die geschmolzenen Bleimanganresinate auch für Perillaöl verwenden, wenn man es mit einem Zusatz von 30 Proz. Leinöl versetzt. Am besten eignen sich die Cobaltsikkative für das Perillaöl; sie liefern außerordentlich helle, schnelltrocknende Firnisse, welche ohne die geringste Flecken- und Streifenbildung zu zeigen, mit höherem Glanz und härter als die entsprechenden Leinölfirnisse auftrocknen. Neuerdings verwendet man die Fettsäuren des Perillaöls zur Herstellung von Cobaltsikkativen (vgl. ds. Hdb. S. 89).

Saffloröl.

Nach neueren Mitteilungen scheint das Saffloröl[5]) Aussicht zu haben, als trocknendes Öl eine Rolle zu spielen. Schwarz[6]) berichtet, daß die Safflorpflanze in den trockensten Gebieten von Dekkan noch immer in großen Mengen angebaut wird, und zwar nicht mehr zur Gewinnung des früher zum

1) Fokin, Ztschr. f. angew. Chem. 1909, **22**, 1451 ff. u. 1492 ff. — 2) Fox, Journ. ind. eng. chem. 1912, Bd. 4, 221. — 3) Meister, Chem. Rev. 1910, **17**, 296; ebenda 1911, **18**, 129. — 4) Rosenthal, Farben-Ztg. 1911/12, **17**, 739. — 5) Vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 335. — 6) Schwarz, Seife, 1919, **4**, 71.

Färben der Baumwolle benutzten Safflorgelbs, sondern wegen des Ölgehalts der Früchte. Das Öl ist sehr geschätzt als Speiseöl. Die Früchte sind sehr ölreich, die Hülse enthält 50,8 Proz., der Kern 49 Proz. Öl. Der Durchschnittsgehalt der Samen betrug 31,6 Proz. Öl. Die Jodzahl des Öles schwankt zwischen 126,9 und 149,9, der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren beträgt 72,05 Proz. Mann und Kanitkow[1]) fanden allerdings nur Jodzahlen von 111 bis 122. Beim Erhitzen mit Bleiglätte oder Meninge auf 100° und 186° ergab das Öl bei der Tafelprobe Sauerstoffzahlen von 6,8 bis 10,0. In Indien kocht man das Öl etwa 2 Stunden lang in irdenen Gefäßen, wobei bedeutende Mengen von Acroleïndämpfen entweichen. Darauf gießt man es in teilweise mit Wasser gefüllte Gefäße, in welchen es sofort zu einer gelatinösen Masse erstarrt, die als „Roghan" oder „Afridiwachs" verkauft wird. Schwarz sowohl wie Lewkowitsch glauben, daß die Veränderung, die das Saffloröl beim Erhitzen erleidet, mehr auf Polymerisation und Zersetzung als auf Oxydation zurückzuführen ist. Immerhin lassen die verhältnismäßig hohe Jodzahl und der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren auch das Vorhandensein gut trocknender Eigenschaften als möglich erscheinen.

Sojabohnenöl. Ein anderes Öl, das man schon seit längerer Zeit wiederholt und besonders unter dem Druck der Not der letzten Jahre versucht hat der Firnisfabrikation nutzbar zu machen, ist das Öl der Sojabohne (s. ds. Hdb. II. Bd. S. 282). Nach Meister[2]) ist das Sojaöl ein mittelguter Trockner, der, was diese Eigenschaft anbetrifft, ungefähr mit dem Mohnöl auf gleicher Stufe steht. Es sollen sich aus ihm für die Praxis brauchbare Firnisse herstellen lassen; außerdem eignet es sich zum Verschneiden des Leinöls bis zu einem Zusatz von 25 bis höchstens 35 Proz. Toch[3]) berichtet, daß das Öl bei einem Zusatz von 5—7 Proz. Mangan- oder Bleiresinat einen Firnis gibt, welcher innerhalb 24 Stunden hart und widerstandsfähig auftrocknet, während dieses schon innerhalb 12 Stunden der Fall ist, wenn man das Öl mit dem gleichen Prozentsatz Cobaltresinat behandelt. Gemische von je 50 Proz. Lein- und Sojaöl oder von 25 Proz. Holzöl und 75 Proz. Sojaöl sollen sich wie Leinöl verhalten. Erhitzt man das Öl nur wenige Minuten auf 280°, so wird es stark gebleicht und bei 5—7stündigem Blasen mit trockener Luft wird es ebenso eingedickt wie Leinöl und besitzt dann das spezifische Gewicht 0,960 und darüber, während letzteres sonst zwischen 0,9222 und 0,933 liegt. Beim Blasen verringerte sich die Säurezahl. Das geblasene Öl trocknete innerhalb 3½ Tagen gegen 5—6 Tagen beim Originalöl. Über Versuche über das Verhalten des Sojaöls bei der Oxydation berichtet außerdem Taverne[4]): Bei Zimmertemperatur an der Luft war die Sauerstoffaufnahme ziemlich gering und ging außerdem langsam vonstatten. Er stellte Versuche an, das Öl durch Behandeln bei 70° mit Sauerstoff einerseits, anderseits nach dem Verfahren von Genthe im Sauerstoffstrom mit Uviollicht zu oxydieren. Im ersteren Falle brauchte das Öl etwa 30 Stunden bis zur Beendigung der Reaktion, im letzteren Falle sogar 45 Stunden. B. de Viviés[5]) fand, daß das Sojaöl beim Erhitzen mit Meninge auf 200° mehr Sauerstoff aufnehmen kann als Leinöl, trotzdem aber nicht trocknet. Durch Erhitzen auf 300° läßt es sich nicht in demselben Maße eindicken wie das

1) Chem. Centralbl. 1919, **4**, 290, ref. Chem. Umschau 1919, **26**, 146. — 2) Meister, Farben-Ztg. 1909/10, **15**, 1486. — 3) Toch, Journ. soc. chem. ind. Bd. 31, Nr. 12; ref. Chem. Rev. 1912, **19**, 197. — 4) Taverne, Inaug.-Diss. d. Techn. Hochschule Delfft 1913, Ztschr. f. angew. Chem. 1915, **28**, I, 249. — 5) B. de Viviés, Chem. Zentralbl. 1919, II, 774; ref. Chem. Umschau 1919, **26**, 97.

Leinöl. Mit Zinkweiß und Manganresinat angerieben ist es auf Glasplatten aufgestrichen nicht zum harten Auftrocknen zu bringen. Viviés empfiehlt daher, es nur in Mischung mit Leinöl zu gebrauchen. Fellers[1]) behauptet, daß man das Sojaöl innerhalb 24 Stunden zum Trocknen bringen könnte, wenn man ihm etwa 5—6 Proz. wolframsaures Bleimangan oder andere wolframsaure Metallsalze einverleibt. Er fand, daß Öle verschiedener Herkunft sehr verschieden in Färbung, Trockenkraft und andern Eigenschaften sein können. Die von ihm für verschiedene Sojaöle ermittelten Kennzahlen schwankten beim spezifischen Gewicht von 0,922 bis 0,926, bei der Refraktion bei 25^0 von 1,472 bis 1,475, Jodzahl 123,2 bis 132,3, Verseifungszahl 190,2 bis 195,8, Säurezahl 0,17 bis 2,6. Mit wolframsauren Metallsalzen behandelt soll sich das Sojaöl allein zu Firnissen verwenden lassen, aber auch im Gemisch mit Holz- oder Leinöl. Andés[2]) fand, daß man das Öl dem Leinöl im Verhältnis 1:3 zusetzen kann, ohne daß dadurch der Trockenprozeß des letzteren verzögert wird.

Nigeröl und Maisöl.

In derselben Abhandlung berichtet Andés die gleiche Tatsache vom Nigeröl (vgl. ds. Hdb. Bd. II, S. 332) und Maisöl (vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 312). Letzteres[3]) hat er auf die Nachricht hin, daß es in amerikanischen Farben- und Firnisfabriken in großen Mengen verwendet würde, auf seine Brauchbarkeit zur Herstellung von Firnissen untersucht. Versuche, es durch Einverleiben sauerstoffübertragender Metallverbindungen trocknend zu machen, schlugen fehl. Beim Erhitzen mit diesen Substanzen trat völliges Gelatinieren ein und bei kalter Behandlung konnten trocknende Eigenschaften nicht erzielt werden.

Leindotteröl.

Andés untersuchte darauf das ungarische Rüllöl, sonst Leindotteröl (vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 183) genannt, auf seine Verwendbarkeit in der Firnisfabrikation und stellte fest, daß es, wenn es mit Bleiglätte oder Manganborat gekocht wird, nur sehr langsam an der Luft trocknet und auch noch nach 9mal 24 Stunden die unangenehme Eigenschaft des Klebens zeigte. Nun versuchte Andés, das Öl in Mischung mit Leinöl zu verwenden und er machte die überraschende Feststellung, daß man es mit diesem zu gleichen Teilen mischen kann, ohne daß das Trockenvermögen, welches das Leinöl im reinen, unvermischten Zustande besitzt, irgendeine Einbuße erleidet. Erst eine über dieses Verhältnis hinausgehende Menge des nichttrocknenden Öles setzte die Trockenkraft dann allerdings wesentlich herab. Wie das Leindotteröl soll sich auch das Maisöl und einige andere nichttrocknende Öle verhalten, welche bis zu gewissen Grenzen trocknenden Ölen zugesetzt werden können, ohne die Trockenkraft letzterer herabzumindern. Über die Verwendung von Maisöl zu Anstrichzwecken berichtet Flatt[4]).

Colzaöl.

Das Colzaöl (vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 167) ist auf seine Eigenschaften im rohen und oxydierten Zustande hin von Lecocq und Dandervoort[5]) untersucht worden, doch scheint es sich zur Firnisfabrikation als nicht geeignet erwiesen zu haben.

Palmöl.

Rai[6]) leitete bei 80^0—90^0 Luft durch Palmöl (vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 585), welches er mit einem Katalysator versetzt hatte. Er konstatierte, daß

1) Fellers, Journ. ind. eng. chem. 1921, 689, ref. Farben-Ztg. 1921/22, **27**, 323. — 2) Andés, Chem. Rev. 1911, **18**, 5. — 3) Andés, Chem. Rev. 1903, **10**, 199. — 4) Flatt, Farben-Ztg. 1910/11, **16**, 2629. — 5) Lecocq u. Dandervoort, Bull. de l'ass. Belge des Chim. 1901, 325; ref. Chem. Rev. 1902, **9**, 12. — 6) Rai, Journ. soc. chem. ind. 1918, 36, 948; Chem. Zentralbl. 1918, I, 392.

sich die Oxydation des Palmöls mit Hilfe einiger Katalysatoren beschleunigen ließ, teilt aber nicht mit, ob er irgendwelche für die Praxis brauchbaren Produkte erhielt.

Mohnöl und Hanföl.

Petrow[1]) untersuchte Firnisse von Mohn-, Hanf- und Sonnenblumenöl mit verschiedenen Sikkativen mit dem Resultat, daß alle drei weit weniger gut trocknende Eigenschaften als Leinölfirnis aufwiesen. Nach Petrow soll Hanfölfirnis (vgl. ds. Hdb. Bd. II S. 420) noch brauchbar sein, allenfalls auch noch der Mohnölfirnis (vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 410), gar nicht dagegen der Sonnenblumenölfirnis. Hanföl soll sich zu einem hellen Standöl verkochen lassen, das sich für Emailfarben besonders eignet.

Rüböl und Olivenöl.

Über geblasenes Rüböl (vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 167) berichten Lohmann[2]) und Gill[3]) über die Oxydation von Olivenöl (vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 11ff.). Bereits Livache[4]) hat Versuche mit Olivenöl angestellt, das mit Bleiglätte und Manganborat behandelt in dünner Schicht bei 160° in 7 Stunden und in 2 mm dicker Schicht bei 160° in 30 Stunden trocknete. Ähnlich verhielt sich Colzaöl.

Außer allen diesen Ölen, welche zum Teil eine beschränkte Verwendung in der Industrie gefunden haben, sind fast alle in der Natur vorkommenden, trocknenden Öle und viele halb- und nichttrocknenden auf ihre Verwendbarkeit im oxydierten Zustande zur Firnisbereitung untersucht worden. Es sei hier nur kurz verwiesen auf die Untersuchungen von van Itallie und Nieuwald[5]) über das schnell trocknende Öl der Vogelbeeren (vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 408), dann auf die Arbeiten von Aparin[6]) über Erdbeeröl (vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 409), von Fendler[7]) über Candlenußöl (vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 360) und schließlich von Peters[8]) über das fette Öl der semen coccognidii, das bereits an der Luft zu einer firnisartigen Masse eintrocknet.

In neuester Zeit wurde von einem neu entdeckten, trocknenden Öl aus Brasilien berichtet[9]). Das bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste Öl stammt von den bohnenförmigen Früchten einer Pflanze Oiticica, deren Fettgehalt 62 Proz. beträgt. Folgende Kennzahlen werden für das Fett angegeben: Beginn des Schmelzens bei 21,5°, völlig flüssig bei 65,9°, n_D 15,5° 0,9694, Verseifungszahl 188,6, Jodzahl 179,5, freie Fettsäuren 5,7 Proz. Das Fett trocknet an der Luft und soll besonders in geschmolzenem Zustande begierig Sauerstoff aufnehmen, was angesichts der hohen Jodzahl begreiflich ist. Grimme[10]) untersuchte ebenfalls Oiticicafrüchte. Er fand auch die angegebenen Kennzahlen annähernd bestätigt, nur die von ihm ermittelte Jodzahl betrug 81.5 bzw. 84,26. Er vermutet infolgedessen, daß es sich bei den obengenannten Kennzahlen um ein anderes Fett handelt oder daß gar ein Druckfehler in der Jodzahl vorliegt. Neuere Mitteilungen über das Oiticicafett wurden nicht gefunden.

Nach neuesten Mitteilungen[11]) sollen die Samen einer auf Madagaskar

1) Petrow, Westnik shirov. prom 1907, Bd. 8, S. 10, 56 u. 72; ref. Chem. Rev. 1907, Nr. 83. — 2) Lohmann, Chem. Rev. 1911, **18**, 184. — 3) Gill, Journ. amer. chem. soc. Bd. 30, Nr. 5; ref. Chem. Rev. 1908, **15**, 172. — 4) Livache, Compt. rend. 1895, **120**, 842; ref. Chem. Rev. 1898, **5**, 1/2. — 5) Itallie u. Nieuwald, Arch. d. Pharm. Bd. 244, Heft 3. — 6) Aparin, Chem. Centralbl. 1904, **2**. 459. — 7) Fendler, Ztschr. f. Nahr- u. Genußmittel 1903, Heft 22; ref. Chem. Rev. 1904, **11**, 52. — 8) Peters, Arch. d. Pharm. Bd. 240, Heft 1; ref. Chem. Rev. 1902, **9**, 82. — 9) Chem. Umschau, 1919, **26**, 75. — 10) Cl. Grimme, Chem. Umschau 1919, **26**, 89. — 11) Chem. Umschau 1919, **26**, 120.

wildwachsenden „bénèfing" genannten Pflanze ein Öl liefern, das imstande sein soll, Leinöl zu ersetzen. Infolge der primitiven Art des Auspressens soll allerdings die Ausbeute an Öl sehr gering sein.

Das Manihotöl aus den Samen von *Manihot Glaziovii,* einer Euphorbiacee Brasiliens, soll die Eigenschaft haben, bei etwa 55° bereits in 10 Stunden zu einem festen Film einzutrocknen, wenn man es auf einer Glasplatte aufstreicht (vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 275). Die Sauerstoffaufnahme bei der Livache-Probe ist nicht unbeträchtlich, doch ist bisher über eine Verwendungsmöglichkeit des Öles zur Firnisfabrikation nichts bekannt geworden.

Daß auch die gewöhnlich als nichttrocknend bezeichneten fetten Öle spontan Sauerstoff aufnehmen, bzw. der Luft und dem Licht ausgesetzt an Gewicht zunehmen, hat bereits im Jahre 1865 Cloez[1]) nachgewiesen, der eine große Anzahl diesbezüglicher Versuche mit 50 verschiedenen Ölen, unter anderem mit Mandel-, Rüb- und Olivenöl anstellte.

Rizinusöl.

Auch das im allgemeinen als nichttrocknend bezeichnete Rizinusöl hat unter bestimmten Bedingungen trocknende Eigenschaften. Darüber berichtet Fritz[2]) in einer interessanten Abhandlung. Wenn man nämlich Rizinusöl auf etwa 300° erhitzt, bis etwa 10 Proz. davon abdestilliert sind, so gehen mit dem Öl innere Veränderungen vor sich. Aufstriche von einem so behandelten Öl trocknen an der Luft zu einem festen Film ein. Eigenartigerweise nimmt bei diesem Vorgang die Jodzahl des Öles kaum ab. Fritz nimmt an, daß beim Erhitzen des Rizinusöls keine Polymerisation, sondern ausschließlich Kondensation stattfindet, und zwar dadurch, daß sich die Fettsäuren des Rizinusöls hierbei abspalten und durch Reaktion mit den vorhandenen Hydroxylgruppen Ester bilden. Weiter fand Fritz, daß das so behandelte Rizinusöl sich nach Zugabe von metallischen Sauerstoffüberträgern durch Einblasen von Luft genau wie Leinöl in sein höheres Oxydationsprodukt überführen läßt. Übrigens schlägt Fritz[3]) für die festen Produkte oxydierter Öle den vom Mulderschen „Linoxyn" abgeleiteten Namen „Oxyn" vor, also in diesem Falle Rizinusöloxyn oder Holzöloxyn, Sojaöloxyn usw. Die Bezeichnung Oxyn scheint sich aber, trotzdem sie sehr glücklich gewählt und vollkommen klar und eindeutig ist, bisher nicht recht eingebürgert zu haben.

Die Wirkung, die das Blasen nichttrocknender Öle auf deren Trockenfähigkeit und Eindicken ausübt, ist von Ramage[4]), dessen Versuche bereits a. a. O. erwähnt worden sind, experimentell untersucht worden.

Lebertran.

Schließlich soll ein Verfahren von Freudenberg und Klocman[5]) nicht unerwähnt bleiben, nach welchem diese Autoren Lebertran zur Gewinnung eines für die Therapie der Spasmophilie wirksamen Präparates oxydierten. Als Oxydationsmittel verwendeten sie Wasserstoffsuperoxyd, und als Katalysator die Osmiumsäure oder auch Ferro- und Uranylsalze. Das als „Oxylebertran" bezeichnete Produkt bildete eine dickflüssige, braune Masse, deren interessanteste Eigenschaft die Löslichkeit in 0,1 norm. wässeriger NaOH ist; ein Verhalten, das bei keinem anderen fetten Öl bisher bekannt ist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß keines der bisher bekannten fetten Öle imstande ist, das für eine große Anzahl von Verwendungszwecken ungeheuer wichtige und unentbehrliche Leinöl zu ersetzen. Der Grund dafür ist

1) Cloez, Bull. soc. chim. 1865, 41. — 2) Fritz, Chem. Umschau 1920, **27**, 62. — 3) Fritz, Chem. Umschau 1919, **26**, 223. — 4) Ramage, Chem.-Ztg. 1901, **25**, 425 u. 1041. — 5) Freudenberg u. Klocman, Jahrb. f. Kinderheilkunde 1914, **79**, 700.

einerseits die nur von wenigen Ölen erreichte, natürliche Oxydationsfähigkeit des Leinöls, die sich durch einfache Kunstgriffe zu beliebiger Trockenkraft umgestalten läßt, anderseits aber auch der Preis und die Menge des benötigten Öles. Wiederholt sind in Deutschland während des Krieges Preise ausgeschrieben worden für die Beschaffung eines vollwertigen Leinölersatzes für die Firnisfabrikation, aber stets mit negativem Erfolg, so daß es bis heute nicht gelungen ist, weder in dem großen Gebiet der fetten Öle, noch unter den Destillationsprodukten des Stein- oder Braunkohlenteers oder der Erdöle einen auch nur annähernd gleichwertigen Ersatz zu finden.

Polymerisation der fetten Öle.

Von Dr. Martin Hartmann.

Als dritter der für die Industrie der Öle wichtigen Vorgänge reiht sich an die bereits besprochene Reduktion und Oxydation der Prozeß der Polymerisation an. Während die Reduktion ohne begleitende Nebenreaktionen vor sich geht und daher in ihrem verhältnismäßig einfachen Verlauf ein leicht übersehbarer und klarer Prozeß ist, ist dieses weder bei der Oxydation noch bei der Polymerisation der Fall. Bereits in dem vorhergehenden Kapitel ist wiederholt auf die verschiedenen, der Oxydation parallel laufenden Umsetzungen aufmerksam gemacht worden; außerdem wurde darauf hingewiesen, daß die Polymerisation in vielen Fällen die Oxydation begleitet; letzteres ist besonders dann der Fall, wenn die Oxydation bei so hoher Temperatur vorgenommen wird, daß die Möglichkeit des Aneinanderlagerns mehrerer Moleküle erhöht wird.

Als die alleinige Ursache sowohl des Trockenprozesses, als auch der Polymerisation der fetten Öle kann man heute mit ziemlicher Sicherheit die ungesättigte Natur dieser Körper annehmen. Fahrion[1]) hat als erster die Möglichkeit einer Mitwirkung der Polymerisation beim Verdickungsprozeß der Öle in Betracht gezogen, und zwar weil die Annahme der Oxydation allein nicht genüge, die Veränderung, welche Leinöl beim Kochen in tiefen Kesseln erleidet, zu erklären. Beim Kochen, glaubt er, herrsche Polymerisation vor, während Sauerstoffaufnahme erst beim eigentlichen Trocknen an der Luft stattfindet. Diese Ansicht bestätigt Fahrion[2]) in einer späteren Veröffentlichung.

Ingle und Woodmansey[3]) behaupten, daß der Leinöltrockenprozeß in der Hauptsache Polymerisation bewirke und Oxydation nur nebenher eintreten könne. Sie schlagen übrigens vor, Leinöl, das auf diese Weise verfestigt wurde, „Polyolin" zu nennen, im Gegensatz zu dem in der Hauptsache durch Oxydation hergestellten „Linoxyn".

Unter „Polymerisation" versteht man heute den Vorgang, daß ein Molekül irgend eines Körpers unter dem Einfluß irgendwelcher Reagentien, zu denen auch Licht und Wärme zu rechnen sind, sich chemisch mit einem oder mehreren Molekülen des gleichen Körpers verbindet, evtl. unter Austritt von Wasser oder anderen einfachen Verbindungen. In letzteren Fällen ist auch der Ausdruck: „Kondensation" gebräuchlich. Eines der berühmtesten Bei-

---

1) Fahrion, Ztschr. f. angew. Chem. 1892, **5**, 172. — 2) Fahrion, Farben-Ztg. 1911/12, **17**, 2583. — 3) Journ. soc. chem. ind. **38**, 101 mat. gr. 1920, 5466, ref. Chem. Umsch. 1920, **27**, 140.

spiele für die Polymerisation ist die Darstellung des künstlichen Kautschuks, dem man auf Grund neuerer Forschungen die Formel $(C_5H_8)x$ gibt, aus dem Isopren C_5H_8.

In der Öl- und Fettchemie hat man bisher den Begriff der Polymerisation weiter gefaßt, den Lewkowitsch[1]) treffend folgendermaßen kennzeichnet: „Unter dem Begriff polymerisierter Öle fasse ich diejenigen Produkte zusammen, die durch Erhitzen geeigneter Öle auf hohe Temperatur erhalten werden. Die hierbei eintretenden Veränderungen sind noch nicht vollständig bekannt. Mangels einer zufriedenstellenden Erklärung mögen sie passend unter dem Namen Polymerisation zusammengefaßt werden."

Die Polymerisation, die Bildung von Molekülkomplexen ist ein so zahlreich auftretender Vorgang, daß gewiß manche ungeklärte Tatsache dadurch zum Teil ihre Erklärung finden wird. Es ist bekannt, daß reine Stoffe in flüssigem Zustande vielfach Molekülkomplexe bilden[2]). Ebenso ist dieses in Lösungen der Fall; so kommt z. B. der Essigsäure in Benzollösung in nicht zu geringer Konzentration die Formel $(CH_3COOH)_2$ zu, in Äther gelöst dagegen die einfache Formel, während in wäßriger Lösung elektrolytische Spaltung eintritt. Vielfach neigt bei größerer Konzentration der gelöste Stoff zur Bildung von Molekülkomplexen; auch übt das Lösungsmittel hierbei einen spezifischen Einfluß aus. So übt z. B. das Cyclohexan[3]), wenn es als Lösungsmittel gebraucht wird, einen deutlichen Einfluß in dieser Hinsicht auf die gelösten Stoffe aus. Bei Molekulargewichtsbestimmungen von verschiedenen Schmierölen, welche Normann[4]) in Benzollösung ausführte, fand er, daß Neigung zur Bildung von Molekülkomplexen bei steigender Konzentration des gelösten Öles bestand, was von Ubbelohde und Mecklenburg[5]) bestätigt wurde.

Interessant ist, was Mulder[6]) über die bei der Trockendestillation des Leinöls nicht flüchtigen Stoffe sagt. „Diese bleiben als dunkle, in dünner Schicht strohgelbe, elastische, dem Kautschuk ähnliche Masse in der Retorte zurück." Die Analysenresultate veranlaßten ihn zu der Annahme, daß diese Masse in der Hauptsache aus dem Anhydrid der Leinölsäure bestehe, der er die Formel $C_{32}H_{28}O_4$ zuschrieb, d. h. das Vierfache der damals geltenden Formel des Kautschuks C_5H_7 von Faraday und Payen[7]). Er sieht demnach das Leinölsäureanhydrid als ein „Oxydationsprodukt des Kautschuks" an. Beim Behandeln seines Leinölsäureanhydrids $(C_{32}H_{27}O_3)$ mit Alkali erhielt er eine Säure, deren Molekül, wie er sagt, das Doppelte zu wiegen scheint, nämlich $HOC_{64}H_{53}O_5$.

Der Begriff der Polymerisation war Mulder noch unbekannt, aber in seinem Streben nach Aufklärung des Trockenprozesses vermutete er einen gewissen Zusammenhang zwischen den Vorgängen bei der Trockendestillation der Öle und dem Trockenprozeß, wenn man sie der Luft aussetzt.

Die Tatsache, daß Leinöl sich beim Erhitzen allmählich verdickt und in eine klebrige Masse übergeht, die unter anderem als Vogelleim verwendet

---

1) Lewkowitsch, Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse 1905, II. Bd. S. 560. — 2) Vgl. Vernon, Nernsts theoret. Chem. 1903, 456. — 3) Mascarelli, Chem. Centralbl. 1907, II 595, nach Atti R. Acad. dei Lincei Roma (5), **16**, I 924ff. — 4) Normann, Chem. Ztg. 1907, **31**, 211. — 5) Vgl. Engler-Höfer, Das Erdöl, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1903, I. Bd, S. 103ff. — 6) Mulder, Chem. d. austrockn. Öle, Verlag Springer, 1867, S. 81ff. — 7) Pelouze u. Fremy, Traité de Chim. Tom. 5, 1906, S. 315.

wurde, war schon lange vor Mulder bekannt. Bussy und Lecanu[1]) beschäftigten sich ausführlich mit der Trockendestillation der fetten Öle und setzten bei diesen, da sie stets sehr ähnliche Endprodukte erhielten, einen allen trocknenden Ölen gemeinsamen Stoff voraus. Aus diesem Grunde verzichteten sie auf eine ausführliche Beschreibung des Vorgangs bei allen von ihnen untersuchten Ölen und beschränkten sich darauf, die Resultate der Trockendestillation beim Mohnöl darzulegen. Die Destillation der fetten Öle verläuft nach den Feststellungen dieser Forscher unter folgenden Erscheinungen:

„Beim Erhitzen des Öles tritt eine Ausscheidung von eiweißartigen Substanzen in Form von Flocken auf und das Öl entfärbt sich. Von dem Augenblick an, wo der Siedepunkt erreicht ist, entweichen gasförmige Produkte, die schleimige Substanz zersetzt sich und das Destillat enthält Ölsäure und feste Fettsäure. Dieser Teil der Destillation ist von einem scharfen, starken Geruch begleitet (Acroleïn). Die Masse in der Retorte wurde bald zähe und bei weiterer Destillation begann sie sich dunkler zu färben, um schließlich das Aussehen von Kohle anzunehmen."

Hier soll nicht unerwähnt bleiben, daß bereits Bussy und Lecanu feststellten, daß das Rizinusöl sich bei der Destillation anders verhält als die übrigen fetten Öle. Nachdem etwa ein Drittel der vorhandenen Menge überdestilliert ist, wird der Rest plötzlich blasig und füllt das ganze Destillationsgefäß mit einem schwammigen Stoff aus, der dazu zwingt, die Destillation zu unterbrechen, da er bis in die Vorlagen dringt. Bereits 1824 schrieben sie vom Rizinusöl: „c'est une huile toute particulière."

Die Zersetzungserscheinungen bei der Destillation der Öle wurden unter anderem von Sacc[2]), Jonas[3]) und Rochleder und Stanek[4]) mit mehr oder weniger übereinstimmenden Resultaten beobachtet.

Sehr ausführlich berichtet Mulder[5]) über die flüchtigen und nicht flüchtigen Destillationsprodukte des Leinöls. Durch die Destillation wird nach diesem Forscher das Öl in Glyzerin und Fettsäure gespalten; ersteres wird unter Bildung von Acroleïn weiter zersetzt. Die im Destillat sich ausscheidenden Fettsäuren sind die Palmitin- und Myristinsäure, während die Ölsäure zu Sebacinsäure, Acrylsäure usw. oxydiert wird und der dickflüssige Rest aus der Leinölsäure durch Wasserabspaltung gebildet und daher als das Anhydrid derselben (s. o.) bezeichnet wird. Heute wissen wir, daß das Leinölsäureanhydrid Mulders nicht einheitlich war und vermutlich auch noch Glyzerin enthielt.

In der Chemie gibt es zahlreiche Beispiele für die Tatsache, daß gleichzeitig mit der Oxydation eines Körpers eine Polymerisation auftritt.

So erhielt z. B. Charitschkoff[6]) aus Naphtha durch Oxydation bei Gegenwart von Alkali Polynaphthensäuren; allerdings dürfte diese Reaktion noch dadurch besonders begünstigt werden, daß z. T. schon Polynaphthene im Erdöl vorgebildet sind.

Auch in der Chemie der fetten Öle sind ähnliche Vorgänge nachgewiesen worden. Taverne[7]) erhitzte das Öl der Sojabohnen in einem Becherglas

---

1) Bussy u. Lecanu, Chevreul Memoire, lu à l'acad. des sciences dans la séance du 4. juillet 1825. — 2) Sacc, Ann. **51**, 231. — 3) Jonas, Erdmanns Journ. **37**, 381. — 4) Rochleder u. Stanek, Journ. f. prakt. Chem. 1854, **63**, 139ff. — 5) Mulder, l. c. — 6) Charitschkoff, Westnik shirow, prom. 1908, Bd. 10, S. 118; ref. Chem. Rep. 1909, 161. — 7) Taverne, Inaug.-Diss. d. Techn. Hochschule Delfft, 1913, Ztschr. f. angew. Chem. 1915, **28**, I, 249.

bei 150° an der Luft. Als er nach 10 Tagen das Molekulargewicht des Öles bestimmte, konnte er feststellen, daß es von 710 auf 1730 gestiegen war. Damit war also der Nachweis erbracht, daß dem Oxydationsvorgang eine Polymerisation parallel läuft.

Auch Genthe[1]) sagt in seinen Arbeiten, welche hauptsächlich die Kinetik des Leinöltrockenprozesses zum Gegenstand haben, daß einerseits über die Hauptreaktion sich eine Nebenreaktion lagert, welche in einer langsamen Verbrennung der organischen Substanz besteht, andererseits der Oxydation eine Polymerisation parallel läuft.

Nach Hertkorn[2]) verlaufen die Trockenprozesse je nach der Temperatur und der Gegenwart von basischen oder sauren Stoffen verschieden. Die Verdickung des Öles führt Hertkorn lediglich auf eine Polymerisation desselben zurück, wobei er darauf hinweist, daß dieselbe umso schneller verläuft, je reiner und abgelagerter das Öl an sich ist, je schneller die sauren Gase abgeführt werden und je höher die Kochtemperatur ist. Polymerisation findet auch da statt, wo in der Hauptsache die Oxydation vor sich geht. Er vermutet, daß bei saurem Öl größtenteils Oxydation stattfindet, daneben in geringerem Maße Polymerisation, während letztere für das Trocknen bei Gegenwart von basischen Stoffen, z. B. Kalk, ausschließlich maßgebend ist.

Die Richtigkeit dieser Behauptungen Hertkorns ist bisher wiederholt angezweifelt worden (vgl. ds. Hdb. S. 4) und hat sich experimentell nicht stützen lassen.

Schon seit mehr als 20 Jahren ist die Tatsache bekannt, daß die trocknenden Öle beim Erhitzen mit Alkali oder anderen basischen Substanzen fest werden und sich polymerisieren. In einer Publikation[3]) wird darüber folgendes mitgeteilt: „Die Verwendung von alkalischen und erdalkalischen Zuschlägen zu den trocknenden Ölen, besonders in den letzten Phasen der Oxydation, ist entschieden keine zufällige; denn von diesen Zusätzen hängt erfahrungsgemäß die Herstellung einer wirklich brauchbaren und plastischen Linoxynmasse für Linoleum (auch für Lacke) ab. Erfahrungsgemäß setzt sich die Kreide sowohl im flüssigen als auch im plastischen, heißen Öl leicht um, und bildet Kalkseifen. Diese bewirken lediglich die Polymerisation der noch nicht in Linoxyn verwandelten, aber voroxydierten Ölstoffe. Selbst bei Verwendung von fixen Alkalien, wie Ätznatron oder Ätzkali wirken diese niemals im freien Zustande polymerisierend auf das oxydierte Öl, sondern diese Eigenschaft kommt lediglich den Alkaliseifen zu, da freies Alkali im erhitzten Öl nicht beständig ist, und sich sofort mit den Fettsäuren umsetzt. Bekanntlich verseifen sich oxydierte Öle mit Alkali schneller als nichtoxydierte und die Verseifungsfähigkeit nimmt bei stark oxydierten Ölen bedeutend zu. Wenn die sauren Stoffe der in Oxydation befindlichen trocknenden Öle durch die bekannten alkalischen oder erdalkalischen Zusätze im Entstehungszustande gebunden werden, so sind die Bedingungen für eine intensivere Polymerisation des Öles auch bei dieser Temperatur gegeben.

Fritz[4]) berichtet ausführlich über das Verhalten des Leinöls beim Behandeln mit Magnesium und Magnesiumsalzen. Er fand nämlich unter anderem, daß Leinöl, wenn man es längere Zeit mit leinölsaurem Magnesium auf 200—250°

1) Genthe, Ztschr. f. angew. Chem. 1906, **19**, 2087. — 2) Hertkorn, Chem. Ztg. 1903, **27**, 856; ebenda 1910, **34**, 462. — 3) Farben-Ztg. 1905/06, **11**, Nr. 10. — 4) Chem. Umschau 1919, **26**, 176, 185, 199.

erhitzt, beim Erkalten fest wird, während es flüssig bleibt, wenn man es nicht so hoch erhitzt. Das Festwerden erreicht man auch mit metallischem Magnesium, nur muß man dann noch länger erhitzen. In diesen Tatsachen erblickt Fritz den Beweis dafür, daß das Verdicken auf Polymerisation zurückzuführen ist, ev. im Verein mit anderen Vorgängen. Kalk-, Zink- und Bariumsalze haben ähnliche Wirkungen.

Das Resultat bei den Vorgängen der Oxydation wie der Polymerisation ist in der Mehrzahl der Fälle eine Verdickung.

Fahrion[1]) glaubt, daß die beim Blasen eintretende Verdickung der trocknenden Öle vorwiegend auf Oxydation beruht, während sie beim Kochen zum größten Teil auf Polymerisation zurückzuführen ist. Bereits im Jahre 1892 wies dieser Forscher[2]) darauf hin, daß die Ursache der Verdickung des Leinöls beim Kochen unter Luftabschluß kaum etwas anderes sein könne als Polymerisation, eine Aneinanderlagerung der ungesättigten Leinölfettsäuren an den Stellen, wo sich die Doppelbindungen befinden, während das Verdicken beim Einblasen von Luft auf einer Anlagerung von Sauerstoffmolekülen an den Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren beruht.

Einen sehr anregenden Beitrag z. B. hat Markusson[3]) veröffentlicht. Er glaubt, daß beim Blasen der Öle eine intramolekulare Polymerisation stattfindet, dagegen beim Kochen eine bimolekulare Reaktion.

In neuerer Zeit ist nun über die Art des Polymerisationsvorganges eine Meinungsverschiedenheit unter den Forschern entstanden, zu welcher das auffällige Verhalten des chinesischen Holzöls (s. ds. Hdb. II. Bd. S. 355ff.) beim Erhitzen die Veranlassung gegeben hat. Solange wie man das Holzöl kennt, weiß man auch, daß es die Eigenschaft hat, beim Erhitzen auf höhere Temperatur plötzlich zu gelatinieren.

Krumbhaar[4]) verglich das Verhalten des Leinöls und Holzöls beim Erhitzen. Proben dieser beiden Öle erhitzte er in geschlossenen Kesseln unter Durchleiten von Kohlensäure auf 200°, 260° bzw. 300°. Das Leinöl wurde bei 300° auch in 20 Stunden nicht fest, jedoch stark fadenziehend und äußerst zäh. Holzöl erstarrte bei 260° zu einer festen Gallerte, die bei weiterem Erhitzen an der Erhitzungsstelle anbrannte. Bei 300° erstarrte es so schnell, daß keine Probe mehr gezogen werden konnte. Dabei stieg die Temperatur augenblicklich auf 320°, das Öl blähte sich auf und färbte sich braunschwarz. Die Gerinnung ist demnach eine exotherme Reaktion.

Ähnlich beschreibt Kitt[5]) denselben Vorgang. Er erhitzte reines, kaltgepreßtes Holzöl in einer Porzellanschale unter stetigem Rühren mit einem Thermometer. Das Öl entwickelte nach und nach Dämpfe und erstarrte bei etwa 280° plötzlich unter starkem Aufschäumen zu einer gallertartigen Masse. Die festgewordene Masse beschreibt er als wenig klebend und leicht zerreibbar. Er teilt über den Vorgang des Gerinnens beim Holzöl folgendes mit: „Der Übergang des flüssigen Öles in die feste Modifikation ist mit keiner Veränderung des Gewichts verknüpft. Die feste Masse ist neutral, ohne freie Fettsäure und gibt im Wasser keine Spur Glyzerin ab. Füllt man das kaltgepreßte Öl in ein Glasrohr und schmilzt dieses zu, so läßt sich der Vorgang des Festwerdens am Licht sehr schön beobachten, wenn man einen Teil des

1) Fahrion, Chem. Rev. 1915, **22**, 110. — 2) Fahrion, Ztschr. f. angew. Chem. 1892, **5**, 171. — 3) Ztschr. f. angew. Chemie 1920, **33**, Nr. 78, 80, ref. Chem. Umschau 1920, **27**, 204. — 4) Krumbhaar, Chem. Ztg. 1916, **40**, 937; ref. Chem. Rev. 1916, **23**, 161. — 5) Kitt, Chem. Rev. 1905, **12**, 241 ff.

Rohres mit einer Hülle von schwarzem Papier umgibt und es der Einwirkung des Sonnenlichts aussetzt. Nach einigen Wochen ist das belichtete Öl zu einer festen, weißen Masse umgebildet, während das unter der Papierhülle befindliche flüssig geblieben ist.

Cloez fand, daß namentlich die violetten Strahlen hierbei wirksam sind[1]). Die chemische Zusammensetzung des durch Erhitzen auf 280° erstarrten Holzöls ist bisher noch nicht festgestellt worden. Eine Sauerstoffaufnahme allein scheint hierbei nicht vorzuliegen, wie der folgende Versuch zeigt. Es wurden 35,9065 g Öl in der angegebenen Weise erhitzt und nach dem Gelatinieren abgekühlt und gewogen, wobei eine Gewichtszunahme von 3,172 g = 8,83 Proz. festgestellt wurde. Es erscheint somit die Annahme nicht ungerechtfertigt, daß beim Erhitzen des Öles bis zur Gelatinierung bei gleichzeitiger Sauerstoffaufnahme eine Spaltung des Öles unter Abgabe von Glyzerin eintritt und die hierdurch entstandenen Fettsäuren innere Anhydride, etwa Laktone bilden.

Über den Polymerisationsvorgang waren die Meinungen sehr geteilt, Jean[2]) glaubt, daß eine plötzliche, intensive Sauerstoffaufnahme die Gerinnung hervorruft. Dieser Auffassung tritt Kitt[3]) entgegen, da es ihm unerklärlich schien, daß der Sauerstoff auch in die untersten Teile des Öles gelangen konnte und vertrat die von Fahrion bereits im Jahre 1892 ausgesprochene Auffassung, daß nur Polymerisation in Frage käme, was durch den oben beschriebenen, unter Ausschluß von Luft ausgeführten Versuch Krumbhaars bestätigt wird.

Einen ähnlichen Versuch stellte Jenkins[4]) an und in neuerer Zeit haben besonders Ubbelohde und v. Schapringer[5]) den Polymerisationsvorgang beim Holzöl studiert. Diese Forscher haben die Polymerisation des Holzöls im Hinblick auf die von Kronstein[6]) in der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Hamburg im Jahre 1901 ausgesprochenen und größtenteils im Gegensatz zu bis dahin als recht anerkannten Anschauungen stehenden Ansichten zum Gegenstand ihrer Untersuchung gemacht. Zunächst sei an dieser Stelle auf die Forschungen Kronsteins und deren Resultate näher eingegangen.

Nach Kronstein ist das Gebiet der Polymerisation kein einheitliches, es besteht vielmehr aus einer Reihe verschiedener Vorgänge, die zwar durch die Bildung polymerer Substanzen zusammengehalten werden, die andererseits doch so große Verschiedenheiten, sowohl in ihrem Verlauf als auch in den Eigenschaften ihrer Produkte zeigen, daß sie getrennt behandelt werden müssen.

Um Einschränkungen des großen Gebietes der Polymerisation zu erzielen, scheidet Kronstein vorläufig alle Vorgänge aus, die zu polymeren Produkten führen, welche kristallinisch oder flüssig sind und betrachtet nur solche Prozesse als wirkliche Polymerisation, deren Endprodukte amorph oder zähflüssig (gelatinös) sind. Ob diese Einschränkung berechtigt ist, mag dahingestellt bleiben.

Da die Molekülgröße der polymeren Substanzen sich nicht bestimmen läßt, auch die inneren Vorgänge vermittelst Reaktionsgleichungen nicht faßbar

---

1) Anm. d. Verfassers: Beim Belichten des Holzöls im ultravioletten Licht einer Quecksilberdampflampe konnte ich feststellen, daß die Gelatinierung sehr schnell und bereits bei Zimmertemperatur eintritt. — 2) Jean, Chem. Ztg. 1898, **22**, 183. — 3) Kitt, Chem. Ztg. 1899, **23**, 38. — 4) Jenkins, Analyst 1898, **23**, 113; Ztschr. f. angew. Chem. 1898, **11**, 566. — 5) v. Schapringer, Inaug.-Diss. Karlsruhe, 1912, S. 23ff. — 6) Kronstein, Ztschr. f. angew. Chem. 1901, **14**, 1023; Ber. 1902, **35**, 4150.

sind, so versucht Kronstein die Begleitumstände, unter denen die Polymerisation vor sich geht, miteinander zu vergleichen. Er gelangt hierdurch zu bestimmten, kennzeichnenden Kategorien polymerer Vorgänge und unterscheidet zwischen euthiomorpher und mesomorpher Polymerisation.

Euthiomorph sind solche Vorgänge, die zu Substanzen führen, bei denen das polymerisierte Produkt vom ersten Moment seiner Bildung an aus dem noch unveränderten, monomolekularen Körper zur Ausscheidung kommt. Die euthiomorphe Polymerisation schreitet solange fort, bis das gesamte Quantum des monomolekularen Körpers verändert ist. Die Ausscheidung geschieht gewöhnlich in Form feiner Körner, die sich fest aneinander lagern, so daß die Endprodukte der euthiomorphen Polymerisation feste undurchsichtige Körper sind. Die charakteristische Eigenschaft der euthiomorphen Polymerisationsprodukte ist ihre Fähigkeit, quantitativ zu depolymerisieren.

Euthiomorph polymerisiert z. B. Cyansäure CNOH zu Cyamelid $(CNOH)x$ und Formaldehyd HCHO zu Paraformaldehyd $(HCHO)_2$. Die euthiomorphe Polymerisation kann nach Kronstein sowohl durch Wärme, als auch durch Licht hervorgerufen werden; während z. B. Vinylbromid sich durch Hitze nicht verändert, polymerisiert es sich mit größter Leichtigkeit euthiomorph, wenn man es der Einwirkung des Sonnenlichts aussetzt.

Bei der euthiomorphen Polymerisation ist das Resultat der Reaktion nur ein polymeres Produkt, die mesomorphe Polymerisation wird dagegen durch mindestens zwei Produkte charakterisiert. Bei letzterer erleidet scheinbar der monomolekulare Körper im ersten Stadium keine Veränderung, er büßt weder seine Durchsichtigkeit ein, noch tritt irgendwelche Ausscheidung auf, dagegen nimmt seine Dickflüssigkeit immer mehr zu und nach dem Abkühlen kann das Reaktionsprodukt so dick werden, daß es kaum noch fließt. Schließlich verliert es plötzlich die Fähigkeit zu fließen überhaupt und nimmt von diesem Augenblick einen gelatinösen Charakter an. In der ersten Zeit ist die Gelatine noch so weich, daß sie in Form von Fäden ausziehbar ist, dann geht jedoch die Polymerisation weiter, die Gelatine wird zusehends fester und zuletzt kann die Festigkeit einen solchen Grad erreichen, daß das Endprodukt einiger Muttersubstanzen spröde, bei anderen (Holzöl) sogar zu Pulver zerreibbar ist.

Wurde das Produkt, bevor es den gelatineartigen Charakter angenommen hat, durch Abkühlen der Weiterpolymerisation entzogen, so löste sich das so gewonnene Dicköl klar in Benzol auf. Beim Eintragen einer solchen Benzollösung in Alkohol fällt ein fester Körper aus, der bei großen Mengen, besonders bei raschem Eintragen, dickflüssig wird. Letzteres ist durch den Einschluß größerer Mengen des Lösungsmittels erklärbar. Durch wiederholtes Umrühren und Behandeln mit frischem Alkohol erstarrt der Körper zu einem festen, in Benzol löslichen Produkt. Da nach Kronstein bis jetzt keine mesomorphe Polymerisation beobachtet wurde, bei welcher dieser Körper im ersten Stadium nicht vorkommt, so bezeichnet ihn dieser Forscher als „Zwischenprodukt der mesomorphen Polymerisation."

Wird jedoch die Polymerisation nicht vor Eintritt der Gelatinebildung unterbrochen, so wird das Endprodukt in Benzol unlöslich, das Zwischenprodukt ist scheinbar verschwunden und die Unlöslichkeit nimmt mit dem Fortschreiten des Erhärtens der Gelatine zu. Diese unlöslichen Produkte sind nach Kronstein die „Endprodukte der mesomorphen Polymerisation."

Als Beweis, daß in diesen Endprodukten das oben gekennzeichnete Zwischenprodukt vorhanden ist, führt Kronstein die Tatsache an, daß man durch vorsichtiges Schmelzen der Gelatine an Stelle derselben beim Abkühlen stets ein Dicköl erhält, das in Benzol löslich ist, und aus dem man mit Alkohol das Zwischenprodukt wieder fällen kann. Zum Unterschied von den euthiomorphen Polymerisationsprodukten sind die mesomorph polymerisierten Substanzen nicht quantitativ depolymerisierbar. Die Depolymerisation ist nur soweit möglich, als sie die Verwandlung des Endproduktes in das Zwischenprodukt betrifft. Letzteres für sich ist nicht depolymerisierbar, sondern erleidet tiefgehende Zersetzungen.

Weiter behandelt Kronstein ausführlich den Einfluß, den fremde Substanzen bei der mesomorphen Polymerisation ausüben. Die Bildung des Zwischenproduktes kann durch fremde Körper, die für sich allein nicht polymerisierbar sind, nicht verhindert werden. Die Zwischenprodukte entstehen bei noch so starker Verdünnung genau wie bei reinen polymerisierbaren Körpern, daneben sind aber Fremdsubstanzen imstande, einen Einfluß auf die Gelatinebildung auszuüben. Sind diese nur in geringer Menge vorhanden, so tritt zwar eine Verzögerung der Reaktion ein, die Gelatinierung ist und bleibt jedoch möglich. Dagegen kann sie bei zunehmenden Mengen verzögert und schließlich ganz verhindert werden. Die Wirkung der Verunreinigungen hängt sowohl von ihrer eigenen Natur, als auch von der der polymerisierbaren Substanzen ab. Bei ein und demselben monomolekularen Körper ist die Wirkung verschiedener Verunreinigungen eine verschiedene; eine allgemeine Regel konnte Kronstein für diese Beziehungen noch nicht auffinden.

Wie die euthiomorphe Polymerisation kann auch die mesomorphe sowohl durch Licht als auch durch Wärme hervorgerufen werden. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß jede Substanz, die durch Wärme mesomorph polymerisiert, in der gleichen Weise auch durch Sonnenlicht verändert werden muß. Vielmehr haben beispielsweise Versuche beim Zimtsäureallylester gezeigt, daß dieser durch Wärme nach den Regeln der mesomorphen Polymerisation verändert wird, während Sonnenlicht zu euthiomorpher Polymerisation führt. Bei verschiedenen Zimtsäureestern gesättigter Alkohole konnte festgestellt werden, daß sie durch Sonnenlicht in der gleichen Weise wie Allylester euthiomorph polymerisieren, während sie durch Wärme keine Veränderung erleiden.

Aus den Endprodukten der mesomorphen Polymerisation lassen sich Derivate nicht herstellen, vielmehr entstehen stets Abkömmlinge des Zwischenproduktes; letztere verhalten sich wie einheitliche chemische Körper. Als ein solches Derivat eines Zwischenproduktes sieht Kronstein das von Blyth und Hoffmann[1]) dargestellte Nitrometastyrol an.

Bekanntlich lagert sich das Styrol $C_6H_5-CH=CH_2$ bereits beim Aufbewahren in das polymere, feste, glasige Metastyrol um, und ist somit eines der ältesten bekannten Beispiele für die Polymerisation.

Bei diesem Polymerisationsvorgang gelang es Kronstein[2]), ein Zwischenprodukt, das er „Polystyrol“ nennt, auf folgende Weise zu fassen. Er löste die erhitzte Masse, solange sie noch vollkommen benzollöslich war, in Benzol und mischte diese Lösung mit Alkohol, worauf sich das Polystyrol

---

1) Blyth u. Hoffmann, Ann. 1845, **53**, 291. — 2) Kronstein, Ber. 1902, **35**, 4150 u. 4153; Seeligmann, Inaug.-Diss., Karlsruhe 1906.

als dickes Öl ausschied. Dieses wird beim Erhitzen fest und unlöslich in Benzol. Der feste Körper ist aber nicht mit dem Metastyrol identisch, denn während letzteres unschmelzbar ist, schmilzt das festgewordene Polystyrol unter 100° und läßt sich pulverisieren. Wird es aber in kochendes Wasser eingetragen, so schmilzt es zunächst und bläht sich alsdann auf, um während des Kochens zu erstarren.

Das Polysytrol wurde von Kronstein nicht näher untersucht; das ist aus dem Grunde zu bedauern, da besonders sein Verhalten bei der Destillation und die Bestimmung des Molekulargewichts und der Jodzahl von großem Interesse wäre. Bei der Destillation von Metastyrol erhielt Kronstein flüssiges, monomolekulares Styrol, und wenn etwa 60 Proz. des Metastyrols übergegangen sind, so ist der Destillationsrückstand wieder in Benzol löslich und diese Lösung gibt durch Fällung mit Alkohol abermals das ölige Polystyrol. Durch besondere Versuche stellte Kronstein fest, daß beim Erhitzen des Styrols die Gelatinierung dann eintritt, wenn etwa die Hälfte des Styrols in Polystyrol übergegangen ist, was ihn zu der Annahme bewog, daß die Bildung des Metastyrols in zwei Phasen verläuft.

Kronstein glaubt mit Hilfe der Reaktionsfähigkeit der Zwischenprodukte nachgewiesen zu haben, daß ganz unabhängig von der Anzahl der Doppelbindungen, die eine Substanz enthält, durch die Polymerisation doch stets nur eine doppelte Bindung verbraucht wird. Ohne auf die allgemeine Natur der einzelnen Komponenten bei den Harzen und fetten Ölen einzugehen, betrachtet er dieselben als natürliche Gemische von mesomorph polymerisierenden und nicht polymerisierenden Substanzen.

Auf alle Kronsteinschen Arbeiten, soweit sie einheitliche Substanzen behandeln, näher einzugehen, würde zu weit führen. Hier sollen nur kurz seine Ansichten über die Polymerisation der Harze und fetten Öle besprochen werden. Was erstere anbetrifft, so äußert er sich darüber folgendermaßen:

Würde die Muttersubstanz ausschließlich aus mesomorph polymerisierenden Substanzen bestehen, so hätten wir nur Balsame in Form von dicken Flüssigkeiten, welche als Lösung des Zwischenproduktes in dem monomolekularen Körper zu betrachten wären, oder fette, unlösliche Körper, welche die Endprodukte darstellen würden. Das gleiche wäre der Fall, wenn die Muttersubstanz mit nur so wenig nichtpolymerisationsfähigen Körpern verunreinigt wäre, daß diese die Gelatinierung nicht verhindern können. Als solche Endprodukte der mesomorphen Polymerisation sieht Kronstein die fossilen Harze, Copale und Bernsteine an. Dieselben sind bekanntlich unlöslich, können aber löslich in Terpentin, Benzol u. a. m. gemacht werden durch Schmelzen unter Verlust von etwa $^1/_5$ ihres Gewichts. Diesen Prozeß, der in der Technik seit Anfang des vorigen Jahrhunderts in der Lackfabrikation angewandt wird, hält Kronstein für eine Depolymerisation, bei der das unlösliche Endprodukt in das lösliche Dicköl der ersten Phase der Polymerisation verwandelt wird. Da die Muttersubstanz der fossilen Harze neben dem polymerisationsfähigen Grundstoff noch Terpene enthält, so werden letztere bei dem Schmelzprozeß wieder frei, erleiden jedoch infolge der hohen Temperatur tiefgehende Zersetzungen.

Es ist aber auch möglich, daß die Muttersubstanz verschiedener Harze Gemische darstellt, bei denen der nichtpolymerisationsfähige Teil so stark vertreten ist, daß ein Gerinnen durch mesomorphe Polymerisation ausgeschlossen ist. In diesem Falle kann nur das Zwischenprodukt entstehen,

und zwar soweit, bis der monomolekulare, polymerisationsfähige Körper vollständig in dasselbe verwandelt ist. Die Endprodukte dieser Art können dickflüssig oder fest sein, in Benzol müssen sie jedoch löslich und durch Alkohol fällbar sein. Als natürliche Repräsentanten dieser Klasse sieht Kronstein den Kanadabalsam, Dammarharz u. a. m. an. Die Tatsache, daß Dammarlacke sich von Copallacken dadurch unterscheiden, daß sie lange nachkleben und nicht hart genug werden, benutzt Kronstein als Bestätigung seiner Ansicht, daß die Muttersubstanz des Dammar sehr reich an nichtpolymerisationsfähigen Terpenen oder Oxyterpenen war, welche die Bildung des Endproduktes (Copal) verhinderten und zur Dammarbildung (Zwischenprodukt) führen mußten.

Was die fetten Öle anbetrifft, die als Gemische von Glyzerinestern der gesättigten, einfach und mehrfach ungesättigten Säuren anzusehen sind, so sind nach Kronstein nur die mehrfach ungesättigten Säuren mesomorph polymerisierbar. Demnach könnte man die fetten Öle auch als Gemische polymerisationsfähiger und nichtpolymerisationsfähiger Glyzerinester betrachten.

Bereits Bussy und Lecanu[1]) haben beobachtet, daß das Rizinusöl beim Fraktionieren eine blasige, schwammige und elastische Masse gibt, nachdem $^1/_3$ seines Gewichts in Form von Oenanthol überdestilliert ist. Mit der gleichen Erscheinung beschäftigten sich u. a. Bouis[2]), Stanek und Rochleder[3]), Krafft[4]) und Leeds[5]), ohne jedoch einwandfrei die Natur der Gelatine feststellen und nachweisen zu können, warum das Rizinusöl in diesem Verhalten sich von allen andern fetten Ölen unterscheidet. Krafft glaubt, daß lediglich die Natur der ungesättigten Säuren, die dem Rizinusöl zugrunde liegen, die Ursache der Gelatinierung darstellt.

Kronstein hat nun seine Ansicht von der mesomorphen Polymerisation auch zur Behandlung dieses Problems benutzt. Von dem Gesichtspunkt ausgehend, daß die verschiedenen fetten Öle ebensoviele verschiedene Gemische von mesomorph polymerisierenden und nichtpolymerisierenden Substanzen darstellen, wäre es denkbar, daß sich in der Natur fette Öle finden würden, welche eine so geringe Menge nichtpolymerisationsfähiger Ester enthalten, daß durch dieselben das Gerinnen nicht verhindert werden kann. Solche Öle müssen sich beim Erhitzen verdicken uud schließlich zu einer unlöslichen Substanz erstarren. Als ein derartiges Gemisch sieht Kronstein das erst im Anfang der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts in Europa bekannt gewordene chinesische Holzöl an (s. ds. Hdb. II. Bd. S. 355ff.).

Cloez[6]) hat zuerst Holzöl untersucht und beobachtet, daß es fest wird, wenn man es längere Zeit dem Sonnenlicht aussetzt. Das feste, weiße Produkt ist jedoch leicht schmelzbar (32°) und wurde bisher für ein Polymerisationsprodukt gehalten.

Kronstein hält diese Auffassung für irrtümlich und behauptet, der Ansicht Meisters, daß die Gelatinierung auf einer Umlagerung der Eläomargarinsäure in Eläostearinsäure beruhe, liege ebenfalls der Cloezsche Irrtum zugrunde. Cloez hat übrigens bereits festgestellt, daß das Holzöl sowohl durch die Einwirkung

---

1) Bussy u. Lecanu, Ann. Chem. Phys. 1824/25; Journ. de Pharm. **13**, 58 u. 59. — 2) Bouis, Journ. de Phys. 1855, **28**, 113 u. 119. — 3) Stanek u. Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. 1854, **63**, 138. — 4) Krafft, Ber. 1877, **10**, 2035, ebenda 1884, **17**, 2985. — 5) Leeds, Ber. 1883, **16**, 290. — 6) Cloez, Compt. rend. de Paris 1875, **81**, 469; ebenda 1876, **82**, 501; ebenda 1877, **83**, 943.

des Sonnenlichtes als auch durch Erhitzen auf höhere Temperatur fest wird aber er betonte ausdrücklich, daß das Gerinnen beim Erhitzen ein ganz anderer Prozeß ist, als derjenige, welcher sich bei der Belichtung abspielt. Er nahm als Ursache des Gerinnens beim Erhitzen irrtümlicherweise eine Oxydation an.

Es sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von Jean[1]), Kitt[2]), Zucker[3]) und Normann[4]) verwiesen, die sämtlich diese Reaktion zum Gegenstand haben.

Sehr ausführlich ist das Verhalten des Holzöls beim Erhitzen von Ubbelohde und v. Schapringer[5]) untersucht worden unter Berücksichtigung der Kronsteinschen Theorien. Auf diese Arbeiten der beiden Forscher soll im folgenden näher eingegangen werden.

Sie geben an, daß man beim Gelatinieren des Holzöls deutlich zwei Phasen unterscheiden könne. Im Verlauf der ersten Phase wird das anfangs leicht flüssige Öl klebrig und immer zäher, und zwar zuerst langsam, später schneller, verliert aber den Flüssigkeitscharakter nicht und bleibt — das ist charakteristisch — löslich in Benzol. Scheinbar plötzlich ist der Übergang von der ersten zur zweiten Phase, bei der die Flüssigkeit zu einer elastischen Masse erstarrt, welche den Flüssigkeitscharakter vollkommen verloren hat und infolge der beim Erkalten eintretenden Volumenverminderung von den Wänden des Glases abspringt, und deren charakteristisches Merkmal es ist, daß sie größtenteils in Benzol unlöslich geworden ist. Diese Masse wird beim Weitererhitzen härter und ihr löslicher Anteil kleiner, die Elastizität, sowie die anfangs noch vorhandene, schwache Klebrigkeit nimmt ab, so daß sie schließlich pulverisierbar wird.

In beiden Phasen bleibt das Öl klar, von bernsteinheller Farbe und verliert auch den charakteristischen Holzölgeruch nicht; Zersetzung, wie etwa bei der Polymerisation des Leinöls oder Rizinusöls, tritt nicht ein. Unzersetzt bleibt freilich das Öl nur dann, wenn die Temperatur während der ersten Phase unter 270° gehalten wird. Erreicht das Öl die Temperatur von 300°, so tritt zugleich mit Beginn der zweiten Phase der Polymerisation eine schnelle Temperatursteigerung[6]) bis auf 340° ein, wobei die Masse eine bräunliche Farbe annahm, sich unter Gasentwicklung aufblähte und teilweise zersetzte, wie der deutliche Geruch nach Acroleïn zeigte. Die zweite Phase kennzeichnet sich hierdurch als eine exotherme Reaktion, deren Wirkung naturgemäß stärker hervortritt, wenn große Mengen in einem Gefäß zur Polymerisation gebracht werden, da hierbei der relative Wärmeverlust durch Ausstrahlung viel kleiner ist, als bei kleinen Mengen in kleinen Gefäßen. Hierauf kann zurückgeführt werden, daß bisweilen in Fabriken die Kessel beim Polymerisieren überschäumen, manchmal unter explosionsartigen Erscheinungen. Man kann aber solche Überhitzung vermeiden, wenn man die zweite Phase der Polymerisation bei niederer Temperatur vornimmt, denn die Gelatinierung tritt auch bei wenig mehr als 100° ein, wenn das Zwischenprodukt bereits in genügender Menge vorgebildet ist.

Mit der Ansicht Kronsteins und den diese bestätigenden Arbeiten von

1) Jean, Chem. Ztg 1898, **22**, 183. — 2) Kitt, Chem. Ztg. 1899, **23**, 38. — 3) Zucker, Pharm. Ztg. **43**, 628. — 4) Normann, Chem. Ztg. 1907, **31**, 188. — 5) v. Schapringer, Inaug.-Diss., Karlsruhe 1912, S. 23ff. — 6) Eine ähnliche Temperatursteigerung wurde bereits von Blyth u. Hoffmann beim Styrol beobachtet. Ann. 1845, **53**, 291.

Ubbelohde und v. Schapringer stimmen die Anschauungen, welche Fahrion[1]) in einer ausführlichen Arbeit über diesen Gegenstand niedergelegt hat, nicht überein. Auf diese Ausführungen dieses Forschers soll in folgendem näher eingegangen werden.

Fahrion weist daraufhin, daß die Verschiedenheit der Polymerisationsprodukte des Leinöls und Holzöls in Anbetracht der sehr verschiedenen Zusammensetzung der rohen Öle nicht verwunderlich ist (vgl. Tabelle 9).

Tab. 9.
Zusammensetzung des Leinöls[2]) und Holzöls[3]).

	Leinöl	Holzöl
Unverseifbares	0,5—1,5 Proz.	bis 1 Proz.
Gesättigte Fettsäuren . . .	8—9 „	2—3 Proz.
Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$	15—20 „	8—10 „ [4])
Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ . . .	25—35 „	—
Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ . .	35—45 „	—
Eläostearinsäure $C_{18}H_{32}O_2$.	—	80—85 „
Glyzerinrest C_3H_2	4—5 „	4—5 „

Ein wesentlicher Unterschied beider Öle liegt darin, daß der Hauptbestandteil des Leinöls, die Linolensäure noch unter 0° flüssig bleibt, während der Hauptbestandteil des Holzöls, die Eläostearinsäure, fest und kristallisierbar ist und erst bei 48° bzw., wenn sie unter Einwirkung des Lichtes die Elaïdinumlagerung erleidet, sogar erst bei 72° schmilzt. Dieselbe Umsetzung findet auch statt, wenn die Eläostearinsäure in Form ihres Glyzerides vorliegt, wie es im Holzöl der Fall ist; dann wird letzteres unter dem Einfluß des Lichtes fest und schmilzt erst bei 32°.

Cloez[5]) betrachtete die erwähnte Schmelzpunktserhöhung von 48° auf 72° als Resultat einer Polymerisation und nannte die Säure vom Schmelzpunkt 48° Eläomargarinsäure, die vom Schmelzpunkt 72° Eläostearinsäure.

Maquenne[6]) wies aber nach, daß es sich in diesem Falle nur um eine molekulare Umlagerung handeln könne, um den Übergang eines Körpers in sein Isomeres. Erstere Säure nannte er daher α-Eläostearinsäure, letztere β-Eläostearinsäure.

Während die Linolensäure drei Doppelbindungen besitzt, haben die Eläostearinsäure und die mit ihr isomere Linolsäure nur zwei, und zwar haben beide eine Doppelbindung in der Mitte gemeinsam, während sich die zweite bei ersterer in 13/14-, bei letzterer in 12/13-Stellung befindet (s. folgende Formel):

I. Linolsäure
II. Eläostearinsäure } $C_{18}H_{32}O_2$

$$\text{I. } CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$$
$$\text{II. } CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 . CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$$

1) Fahrion, Chem. Umschau 1917, **24**, 102, 117, 144; ebenda 1918, **25**, 14, 27, 39, 51, 63, 74, 87. — 2) Fahrion, Chemie der trocknenden Öle, Verl. Springer 1911, S. 102; Ztschr. f. angew. Chem. 1903, **16**, 1193ff. u. 1910, **23**, 1107. — 3) Fahrion, Farben-Ztg. 1911/12, **17**, 2530, 2583, 2635 u. 2689. — 4) v. Schapringer (Inaug.-Diss., Karlsruhe 1912, S. 18) bestreitet das Vorkommen der Ölsäure im Holzöl, doch dürften seine Befunde falsch sein, wie Fahrion (Farben-Ztg. 1912/13, **18**, 2418) bewiesen hat. — 5) Cloez, Compt. rend. 1875, **81**, 469; ebenda 1876, **82**, 501, ebenda 1877, **83**, 943. — 6) Maquenne, Compt. rend. 1902, **135**, 696.

Die Behauptung, daß die Verdickung des Leinöls beim Kochen ohne Luftzutritt auf Polymerisation beruhen müsse, hatte Fahrion[1]) früher damit begründet, daß das Öl überhaupt keine reaktiven Gruppen enthielte außer den Doppelbindungen, und daß diese lediglich mit sich selbst zu reagieren imstande seien. Es sind nun aber tatsächlich außerdem noch freie Carboxylgruppen vorhanden, wenn auch nur in beschränktem Maße. Beim Kochen des Leinöls unter Luftabschluß und ohne Zusätze wächst der Gehalt an freien Fettsäuren, wie Leeds[2]) und Kitt[3]) gezeigt haben. Damit ist zwar noch nicht gesagt, daß die Carboxylgruppen am Verdickungsprozeß nicht teilhaben, denn trotz ihrer Zunahme ist es möglich, daß ein Teil derselben verbraucht ist. Als Fahrion[4]) freie Leinölsäure in geschlossenem Rohr 10 Stunden lang auf 200° erhitzte, konstatierte er eine Abnahme der Säurezahl von 192,7 auf 163,6. Was das Holzöl anbetrifft, so fand Kitt[5]) beim Erhitzen eine Abnahme des Glyzeringehaltes von 10,3—6,8 Proz., außerdem aber zeigten die abgeschiedenen Fettsäuren eine Esterzahl. Kitt vermutete daher neben der Polymerisation Bildung von Säureanhydriden und Laktonen. Für letztere spricht der Befund Meisters[6]), daß die Säurezahl des Holzöls beim Erhitzen auf 150° bis zum Festwerden stetig abnimmt. Fahrion kommt so zu der Ansicht, daß zwar scheinbar die Carboxylgruppen beim Holzöl und Leinöl ein verschiedenes Verhalten zeigen, daß sie aber doch immer eine nebensächliche Rolle spielen werden und die Doppelbindungen im wesentlichen Träger der Reaktion bleiben. Die Art und Weise, wie letztere miteinander zu reagieren vermögen, veranschaulicht folgendes Schema:

$$\begin{array}{c} -CH \\ \| \\ -CH \end{array} + \begin{array}{c} CH- \\ \| \\ CH- \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} -CH-CH- \\ |\quad\;\; | \\ -CH-CH- \end{array}$$

Je zwei Doppelbindungen heben sich auf unter Bildung eines Viererringes. An und für sich ist dieser Vorgang schon innerhalb jedes einzelnen, zwei Doppelbindungen enthaltenden Moleküls möglich, viel leichter aber noch innerhalb eines Triglyzerides mit 6 Doppelbindungen; wenn man die Ölsäure und gesättigten Fettsäuren noch in Betracht zieht, so daß gemischte Glyzeride vorliegen, so werden die verschiedenen Möglichkeiten des Zusammenschlusses von Doppelbindungen noch mehr erhöht.

Die Bildung obigen Viererringes scheint aber ausschließlich unter Erhöhung des Molekulargewichtes stattzufinden, so daß also primär zwei Moleküle des Eläostearinsäuretriglyzerides zu einem Doppelmolekül zusammentreten. Dabei können sich 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Viererringe bilden und demnach wieder verschiedene Doppelmoleküle entstehen, wobei jeder weitere Ring eine Abnahme der Jodzahl um $^1/_6$ ihres ursprünglichen Wertes (170,8) nach sich ziehen müßte. Es ist aber auch möglich, daß bereits bei Bildung des zweiten Ringes ein drittes Molekül in Mitleidenschaft gezogen wird, bei Bildung des dritten Ringes ein viertes Molekül usf.; dieses würde, wie Fahrion sagt, zu einer derartigen Mannigfaltigkeit von Polymerisationsprodukten führen, daß die Annahme wohlcharakterisierter Zwischenprodukte vollkommen überflüssig ist und gleichzeitig die verschiedenen Grade der

1) Fahrion, Chem. Umschau 1917, **24**, 77. — 2) Leeds, Journ. soc. chem. ind. 1894, **13**, 203. — 3) Kitt, Chem. Rev. 1901, **8**, 40. — 4) Fahrion, Farben-Ztg. 1912/13, **18**, 2111. — 5) Kitt, Chem. Rev. 1905, **12**, 24. — 6) Meister, Chem. Rev. 1910, **17**, 150.

Verdickung, sowie die Abnahme der Jodzahl um sehr stark schwankende Beträge vollkommen erklärlich werden.

Diese Ablehnung wohlcharakterisierter Zwischenprodukte im Sinne Kronsteins durch Fahrion bildet den springenden Punkt in der Meinungsverschiedenheit beider Forscher.

Ubbelohde und v. Schapringer[1]) haben beim Holzöl versucht, das dem Kronsteinschen Polystyrol entsprechende Zwischenprodukt zu isolieren, und zwar dadurch, daß sie das geronnene Öl mit Benzol auskochten. Je nachdem die Polymerisation bei 150°, 200° oder 250° vorgenommen wurde, waren noch 17 bzw. 13,7 bzw. 7,4 Proz. in Benzol löslich. Es war aber nicht möglich, ein dem Polystyrol entsprechendes Zwischenprodukt zu isolieren, doch geben die Forscher an, es sei wahrscheinlich, daß bei ein und derselben Temperatur in der ersten Phase fortdauernd dasselbe Zwischenprodukt entstände; dagegen sei sichergestellt worden, daß bei verschiedenen Temperaturen sich auch verschiedene Zwischenprodukte bilden, die sich in ebenfalls verschiedener Weise zum Endprodukt weiter polymerisieren.

Fahrion[2]) bezweifelt die Bildung eines oder mehrerer Zwischenprodukte mit dem Hinweis, daß sich die Kennzahlen des Holzöls in ganz anderer Weise ändern, als die des Styrols, daß außerdem das Zwischenprodukt bis jetzt noch nicht gefaßt und die Bildung verschiedener, dem Polystyrol entsprechender Zwischenprodukte wenig wahrscheinlich sei und schließlich, daß sich monomolekulares Holzöl aus geronnenem auf keine Weise zurückgewinnen lasse.

Letzteren Einwand versucht Kronstein durch den Hinweis zu entkräften, daß die Zwischenprodukte der mesomorphen Polymerisation als solche nicht depolymerisierbar seien. Die Verwandlung des Metastyrols in Styrol brauche ebenfalls nicht unbedingt auf Depolymerisationsfähigkeit hinzuweisen, sondern könne ihren Grund in der Beständigkeit des Styrols haben. Der Nachweis, daß die Zwischenprodukte bei der mesomorphen Polymerisation der Allylester ungesättigter Säuren nicht depolymerisierbar sind, mache die Folgerung Fahrions, daß das Nichtvorhandensein der Depolymerisation die mesomorphe Polymerisation beim Holzöl überhaupt in Frage stellt, hinfällig.

Das Festwerden erklärt Fahrion in der Weise, daß das, besser noch die Polymerisationsprodukte, im unveränderten Öl bis zu einem gewissen Prozentsatz löslich sind und das Gerinnen erst beim Überschreiten dieses Prozentsatzes eintritt. Das eigentliche Polymerisationsprodukt kann zwar für sich in Benzol unlöslich, aber bei Gegenwart von unverändertem Öl bis zu einem gewissen Prozentsatz doch darin löslich sein.

Den Ansichten v. Schapringers ist in sehr wirksamer Weise von Wolff[3]) entgegengetreten worden.

Die Meinung des ersteren, das geronnene Holzöl sei in allen Lösungsmitteln unlöslich, wies Wolff als vollkommen unbegründet zurück. Er erhitzte verschiedene Holzöle 8 Stunden lang auf 200° bis gerade zum Festwerden, verrieb die so erhaltene, elastische Gelatine mit ausgeglühtem Sand und zog das Gemisch mit Äther, Benzol bzw. Chloroform aus. In Äther lösten sich bei verschiedenen Holzölen 67—84 Proz., in Benzol 69—82 Proz., in Chloroform 71—86 Proz. Bei weiterem Erhitzen nahm die Elastizität der

---

1) v. Schapringer, l. c. — 2) Fahrion, Farben-Ztg. 1912/13, **18**, 2419. — 3) Wolff, Farben-Ztg. 1912/13, **18**, 1141.

Gelatine ab, ihre Sprödigkeit dagegen zu, aber die Löslichkeit in obigen Lösungsmitteln wurde nur sehr langsam geringer. Die Kennzahlen der Verdunstungsrückstände obiger Lösungen sind von denen des ursprünglichen Holzöls nur sehr wenig verschieden, wie folgende Tabelle 10 zeigt.

Tab. 10. Kennzahlen von rohem und erhitztem Holzöl[1]).

Holzöl	Verseifungszahl		Jodzahl		Spez. Gew. (15°)		Refraktion (15°)	
	vor Erhitzen	nach Erhitzen	vor Erhitzen	nach Erhitzen	vor Erhitzen	nach Erhitzen	vor Erhitzen	nach Erhitzen
Nr. 1	195,2	194,8	164	155	0,941	0,944	1,504	1,515
„ 2	191,8	192,5	167	141	0,939	0,942	1,502	1,506
„ 3	189,5	190,5	159	152	0,942	0,938	1,503	1,503
„ 4	192,4	190,7	163	159	0,937	0,938	1,503	1,503
„ 5	190,0	188,2	163	146	0,938	0,942	1,506	1,515

Beim Erhitzen des Holzöls auf 200° bis gerade zum Gelatinieren, wird das Öl also nur zu einem sehr geringen Teil verändert. Es kann daher die Ursache des Gelatinierens nicht die Bildung eines festen bzw. gelatinösen Umwandlungsproduktes des Holzöls im Kronsteinschen Sinne sein, sondern die Gelatine kann nach diesem Versuch überhaupt nur eine feste Lösung darstellen, ein Öl, welches sich infolge der Bildung einer kolloidalen Lösung stärkerer Konzentration von Umwandlungsprodukten des Holzöls in unverändertem Öl gebildet hat. Die Menge dieses Umwandlungsproduktes kann nur sehr gering sein, wahrscheinlich noch geringer, als die Prozente an unlöslicher Substanz angeben.

Daß tatsächlich das Umwandlungsprodukt des Holzöls allein die Ursache der Gelatinierung ist, bewies Wolff dadurch, daß es ihm gelang, noch Gemische von z. B. 70 Proz. Leinöl und 30 Proz. Holzöl zum Gerinnen zu bringen. Unter diesen Umständen ist die Annahme, daß die Holzölgelatine ein einheitliches Produkt, ein Umwandlungsprodukt des Holzöls sei, durch nichts mehr gerechtfertigt. Erklärlich wird dagegen das Verhalten der Leinöl-Holzölmischungen, wenn man die Kolloidtheorie heranzieht.

Wolff extrahierte nun durch etwa 20stündiges Erhitzen auf 200° erhaltene Holzölgelatine solange mit Alkohol, bis ein unlöslicher Rest zurückblieb. Diesen mischte er in verschiedenen Verhältnissen mit Leinöl und erhitzte die Mischung schnell auf 250°. In allen Mischungen, außer in denen mit einem Gehalt an Holzölgelatine von mehr als 35 Proz. der ganzen Mischung, entstand nach kurzem Rühren eine klare Lösung. Beim Abkühlen derselben gelatinierten sie in Zeiten, die der Menge der angewendeten Holzölgelatine proportional waren, außer der weniger als 20 Proz. Holzölgelatine enthaltenden Mischung, welche nach 48 Stunden noch flüssig war.

Da bei der kurzen Erhitzungsdauer nicht anzunehmen ist, daß das Leinöl oder das isolierte Holzöl-Umwandlungsprodukt sich wesentlich verändert hat, und da in Anbetracht der kurzen Erhitzungsdauer ebensowenig die Annahme berechtigt ist, daß eine chemische Reaktion zwischen beiden Stoffen stattgefunden hat, bleibt kaum eine andere Erklärungsmöglichkeit übrig, als die, daß das Gerinnungsprodukt eine feste, kolloidale Lösung darstellt.

1) Wolff, Farben-Ztg. 1912/13, **18**, 1172.

Die Resultate aller dieser Untersuchungen faßt Wolff folgendermaßen zusammen: „Beim Erhitzen von Holzöl bildet sich ein Umwandlungsprodukt, dessen Natur vorläufig noch unbekannt ist, dessen hervorstechendste Eigenschaft aber die ist, sich in einem Überschuß von Öl, gleichviel ob Holzöl oder Leinöl, zu lösen. Diese Lösung ist bei einer gewissen Anreicherung jedesmal bei bestimmten Temperaturen fest bzw. gelatineförmig. Leinöl löst das Umwandlungsprodukt ohne zu erstarren zu einem höheren Prozentsatz auf als Holzöl."

Weiter vermischte Wolff Holzöle, die er verschieden lange Zeit auf verschiedene Temperaturen aber derart erhitzt hatte, daß sie noch nicht gelatiniert waren, mit verschiedenen Arten von Aluminiumoxyd und Aluminiumhydroxyd. In mehreren Fällen trat eine Gerinnung ein. Die verwendeten Aluminiumhydroxyde waren so schwer reagierende Stoffe, daß sie sich meistens erst bei starkem Kochen mit Salzsäure lösten, so daß eine chemische Verbindung zwischen ihnen und dem Holzöl ausgeschlossen erscheint. Da aber bekanntlich Tonerde und Tonerdehydrate sehr leicht den Zustand kolloidaler Lösungen zu ändern imstande sind, so dürften diese Versuche kaum noch bezweifeln lassen, daß das Gelatinieren des Holzöls ebenfalls ein kolloidaler Vorgang ist und nicht unmittelbar durch eine chemische Veränderung hervorgerufen wird [1]).

So kommt Wolff schließlich zu dem Resultat, daß die Theorie, das Festwerden des Holzöls sei auf die Bildung eines einheitlichen Polymerisationsproduktes zurückzuführen, also auf einen chemischen Vorgang, sich nicht aufrecht erhalten läßt, sondern angenommen werden muß, daß es sich dabei um einen physikalischen Vorgang handelt.

Nun versuchte Wolff noch die Natur des Umwandlungsproduktes aufzuklären. Er extrahierte die ätherunlösliche Masse des gelatinierten Holzöls mit $^{1}/_{5}$ norm. Sodalösung. Die Sodaauszüge säuerte er an, extrahierte sie mit Äther, welchen er alsdann verdampfte, und erhielt so eine dickflüssige Säure mit der Jodzahl 19,8 bzw. 11,5 und der Neutralisationszahl 351,6 bzw. 398. In der wäßrigen Lösung des Ätherextraktes konnte Glyzerin nachgewiesen werden. Der durch Sodalösung in der Kälte nicht angegegriffene Teil wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Säuren durch Ansäuern und Ausäthern isoliert und deren Jodzahl zu 81,8 bzw. 105,6, ihre Neutralisationszahl zu 147,2 bzw. 128,0 ermittelt. Glyzerin konnte wiederum nachgewiesen werden.

Bei einem in der gleichen Weise angestellten Gegenversuch mit den isolierten Fettsäuren eines nicht erhitzten Leinöls ergab sich, daß nur ganz geringe, zur Bestimmung von Kennzahlen nicht ausreichende Mengen verseift wurden.

Diese Versuche zeigen, daß sich beim Erhitzen des Holzöls bis zur Gelatinebildung eine außerordentlich komplizierte chemische Reaktion vollzogen hat, mit dem Resultat der Bildung von Säuren mit niedrigerem und solchen mit höherem Molekulargewicht, als dem der ursprünglichen Holzölfettsäuren. Die Gegenwart von Glyzerin beweist, daß diese Säuren wenigstens zum Teil als Glyzeride vorhanden sind. Offen bleiben die Möglichkeiten, daß ein Teil als Anhydrid zugegen ist, ebenso, daß eine Polymerisation nebenherläuft.

---

1) Es sei an dieser Stelle auf einige neue Abhandlungen hingewiesen, die während des Druckes dieses Bandes erschienen sind, und zwar auf: Wolff, Farben-Ztg. 1924/25, **30**, 1263 und Markusson, Ztschr. f. ang. Chemie 1925, **38**, 148.

Da der Vorgang der Gelatinierung ein so komplizierter ist, ist es erklärlich, wenn er nicht stets in der gleichen Weise verläuft und die Befunde verschiedener Beobachter nicht unerhebliche Verschiedenheiten aufweisen.

Das Holzöl ist von einer großen Anzahl von Forschern zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht worden; so hat Normann[1]) das Öl in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf hohe Temperatur erhitzt. Er fand, daß es bei etwa 290° in eine elastische, etwas klebrige, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Masse überging, welche sich leicht verseifen ließ. Die daraus erhaltenen, hellbraunen, zähflüssigen Fettsäuren wurden auch bei fast zweijährigem Stehen nicht fest. Ihre Verseifungszahl entsprach der der ursprünglichen Fettsäuren (202,9), während ihre Jodzahl von 161,9 auf 102 gesunken war, was ebenso wie die Molekulargewichtsbestimmung auf Polymerisation schließen läßt. Nach mehrstündigem Erhitzen von Holzöl im zugeschmolzenen Rohr auf 300°—320° betrug die Jodzahl der Fettsäuren nur noch 68,6; die Polymerisation war also vorgeschritten.

Eine andere ausführliche Arbeit über die Polymerisation des Leinöls und Holzöls stammt von Morrell[2]), welcher Leinöl 28—60 Stunden auf 280° und Holzöl 20 Minuten auf 240° teilweise im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom erhitzte und die dickflüssigen Reaktionsprodukte eingehend untersuchte. Er kam zu dem Resultat, daß in beiden Fällen primär eine Verdoppelung des Moleküls eintritt. Das primäre Polymerisationsprodukt ist noch flüssig und in Petroläther vollkommen löslich, dagegen unlöslich in Aceton.

Die Molekulargewichte des in Aceton nicht löslichen Anteils des eingedickten Leinöls schwankten zwischen 1788 und 2517 anstatt 805 beim ursprünglichen Öl. Das Molekulargewicht des Acetonunlöslichen des eingedickten Holzöls hat Morrell leider nicht bestimmt, dagegen dessen Jodzahlen, die bis zu 76,5 herab festgestellt wurden. Morrell glaubt übrigens, daß die Fettsäuren bei verschieden gemischten Glyzeriden beim Erhitzen der Öle gegenseitig austauschbar seien.

Durch Erhitzen von Holzöl mit Naphtalin stellte Schumann[3]) aus dem noch flüssigen Öl eine in Benzol lösliche, aber in Petroläther unlösliche Substanz dar, welche er als dimolekulares Eläostearinsäuretriglyzerid bezeichnet. Dies ist seiner Ansicht nach ein Zwischenprodukt im Sinne Kronsteins, bei welchem sich bereits das Molekül verdoppelt hat, aber die Hälfte der Doppelbindungen gleichzeitig verschwunden ist. Für sich auf 200° erhitzt, erstarrt es momentan. Schumann kommt daher zu der Auffassung, daß die Verdickung des Holzöls auf einer mesomorphen Polymerisation beruht. Zwei Moleküle Eläostearinsäuretriglyzerid treten unter Verlust je einer Doppelbindung zu dem noch flüssigen dimolekularen Glyzerid zusammen. Das Gerinnen des Holzöls beruht nach Schumann nun nicht mehr auf Polymerisation, sondern auf Komplexbildung aus dem Zwischenprodukt ohne Erhöhung des Molekulargewichts.

Bei dieser Erklärung fällt auf, warum mesomorphe Polymerisation überhaupt angenommen wird; denn eigentlich ist doch, wenn die zweite Phase nur in einer Komplexbildung besteht, das dimolekulare Glyzerid nicht ein Zwischenprodukt, sondern das Endprodukt der Polymerisation. Andererseits

1) Normann, Chem. Ztg. 1907, **31**, 188. — 2) Morrell, Journ. soc. chem. ind. 1915, **34**, 140; Farben-Ztg. 1914/15, **20**, 799. — 3) Schumann, Journ. ind. eng. chem. 1916, **8**, 5.

ist aber anzunehmen, daß die Komplexbildung mit einer Molekulargewichtserhöhung verknüpft ist. Außerdem verbindet sich nach Kronstein bei der Polymerisation des Styrols das Zwischenprodukt mit dem monomolekularen Körper zum festen Endprodukt, während in letzterem Falle das Zwischenprodukt beim Erhitzen für sich allein schon das Endprodukt, das geronnene Holzöl, liefern soll.

Fahrion hält den ersten Teil der Schumannschen Anschauung für nicht unwahrscheinlich, und zwar aus dem Grunde, weil die nur eine Doppelbindung enthaltende Ölsäure so gut wie gar keine Neigung zur Polymerisation hat und es daher auch denkbar ist, daß bei der Eläostearinsäure in diesem Falle eine der beiden Doppelbindungen — vermutlich die zentral gelegene — intakt bleibt. Schreibt man nun die Formel der letzteren $C_5H_{10}:C_{12}H_{21}COOH$, wobei die Gruppe $C_{12}H_{21}$ noch die zentrale Doppelbindung enthält, so ließe sich der Zusammentritt von zwei Molekülen Eläostearinsäure zu einem Viererring nach folgenden Schemen denken:

$$\begin{array}{ccc} -C_{12}H_{21}-C_{12}H_{21}- & & -C_{12}H_{21}-C_5H_{10} \\ \vdots \quad\quad\quad \vdots & \text{oder} & | \quad\quad\quad | \\ C_5H_{10}-C_5H_{10} & & C_5H_{10}-C_{12}H_{21}- \end{array}$$

Diesen Viererring würde dann das Molekül des Dieläostearinsäuretriglyzerids, das etwa folgendermaßen aussehen würde,

$$\begin{array}{ccccc} & \diagup & OCOC_{17}H_{31}=C_{17}H_{31}COO & \diagdown & \\ C_3H_5 & - & OCOC_{17}H_{31}=C_{17}H_{31}COO & - & C_3H_5 \\ & \diagdown & OCOC_{17}H_{31}=C_{17}H_{31}COO & \diagup & \end{array}$$

dreimal enthalten.

Die Resultate Wolffs müssen auch nicht unbedingt im Widerspruch mit der Ansicht Schumanns stehen. Die niedrig molekularen Säuren können unwesentliche Nebenprodukte sein. Schumann fand sogar noch für die Fettsäuren des ätherunlöslichen Anteils des geronnenen Holzöls Jodzahlen von entsprechender Höhe, und die stark erniedrigten Säurezahlen dieser Fettsäuren können zu der Vermutung Anlaß geben, daß beim Festwerden des Holzöls nicht nur eine Komplexbildung, sondern eine Abspaltung von Glyzerin und im Gefolge derselben eine Anhydridbildung stattfindet. Das polymere Hexaglyzerid würde im petrolätherunlöslichen aber ätherlöslichen Anteil zu suchen sein.

Meister[1]) hat sich ausführlich mit dem Trockenprozeß des Holzöls beschäftigt. Seine Untersuchungen sind interessant und tragen zur Klärung der komplizierten Prozesse beim Eindicken des Holzöls bei.

Er stellte unter anderem fest, daß die Gewichtszunahme von auf Glasplatten aufgestrichenem Holzöl langsamer vor sich geht, und das Gewichtsmaximum später erreicht wird, als beim Leinöl. Früher galt die Regel, daß die Höhe der Jodzahl und das Sauerstoffaufnahmevermögen ein genauer Maßstab für die Trockenfähigkeit der Pflanzenöle sei. Die Jodzahl des Holzöls ist aber niedriger als die des Leinöls und doch trocknet es erheblich schneller als letzteres. Nun meint Meister, daß diese Tatsache aus der ganz verschiedenen chemischen Zusammensetzung erklärt werden könnte, da das Holzöl in der Hauptsache aus Eläomargarinsäure besteht, im Gegensatz zu

---

1) Meister, Chem. Rev. 1911, **18**, 1.

den meisten anderen trocknenden Ölen, welche zum weitaus größten Teile Linol- oder Linolensäure enthalten (vgl. S. 86). Mit Rücksicht darauf ist eine Ausnahme von der Regel schon denkbar.

Als Meister nun den Verlauf des Trockenprozesses mit der Wage verfolgte, kam er zu obiger Feststellung und schloß, daß die rasche Hautbildung des Holzöls mit dem eigentlichen Trockenprozeß gar nichts zu tun habe, daß dieselbe vielmehr ein unabhängig von letzterem verlaufender Prozeß sein müsse. Er glaubt die rasche Bildung einer fettigen, weichen Haut einer Umlagerung des Eläomargarins in Eläostearin zuschreiben zu dürfen. Dadurch, daß die neugebildete, feste Substanz nun ihrerseits unter Abspaltung flüchtiger, organischer Verbindungen Sauerstoff aufnimmt, geht sie in einen elastischen, linoxynähnlichen Körper über. Nimmt man eine zunächst vor sich gehende, von der Sauerstoffaufnahme ziemlich unabhängige Bildung von Eläostearin an, so ist damit die Möglichkeit eines gleichmäßigen Erstarrens gegeben und die Eigenschaft des Holzöls, „von innen heraus“ zu trocknen, erklärt.

Die Tatsache, daß Holzöl in dünner Schicht ausgebreitet bereits bei gewöhnlicher Temperatur gelatiniert, während sonst beträchtlich hohe Temperaturen dazu nötig sind, glaubt Meister möglicherweise durch die Aufnahme geringer Mengen Sauerstoff erklären zu können, welche gewissermaßen den Anstoß zu der die Gelatinierung bewirkenden Umlagerung geben.

v. Schapringer[1]) gibt an, daß es nicht möglich ist, Leinöl zum vollkommenen Erstarren zu bringen, außer wenn man im Vakuum bei etwa 350° unter teilweiser Zersetzung des Öles etwa 5 Proz. abdestilliert, dann das Öl auf 200° abkühlt und bei dieser Temperatur weiter erhitzt. Auf diese Weise soll sich das Leinöl zu einem elastischen, festen Körper polymerisieren.

An diese Mitteilung v. Schapringers knüpft eine Arbeit von Krumbhaar[2]) über die Leinöl- und Holzöl-Polymerisation an. Krumbhaar stellte fest, daß es sich hierbei lediglich um die Entfernung der freien Fettsäuren aus Leinöl handelt. Im übrigen verläuft die Polymerisation beim Holzöl und Leinöl in durchaus gleicher Weise, nur die Geschwindigkeit des Verlaufes des Prozesses ist eine verschiedene; beim Leinöl ist dieser viel langsamer als beim Holzöl und es werden infolgedessen in weit größerem Maße freie Fettsäuren gebildet, welche das Gerinnen verzögern bzw. verhindern. Entfernt man diese sofort nach ihrem Entstehen entweder dadurch, daß man das Erhitzen im Vakuum vornimmt oder daß man einen kräftigen Strom irgendeines indifferenten Gases durch den Heizkessel bläst, so erstarrt das Leinöl genau so wie das Holzöl. Allerdings braucht ersteres beim Erhitzen im Vakuum bei 280° 2—3 Stunden bis zum Erstarren. Der Prozeß ist dann aber auch insofern dem Vorgang beim Holzöl sehr ähnlich, als die Verdickung zuerst nur langsam einsetzt, bis das Öl schließlich ziemlich unvermittelt den Flüssigkeitscharakter verliert und zu einer Gallerte erstarrt. Diese wird bei weiterem Erhitzen immer fester und läßt sich schließlich fein zerbröckeln, so daß sie sich auch in dieser Beziehung ganz ähnlich der Holzölgelatine verhält.

Krumbhaar führt dieses Festwerden der Gallerte auf eine „Weiterpolymerisation“ zurück und findet keinerlei Grund, das Verhalten des Leinöls und Holzöls beim Erhitzen als wesentlich verschieden anzusehen.

---

1) v. Schapringer, l. c. S. 25. — 2) Krumbhaar, Chem.-Ztg. 1916, **40**, 937.

Vielmehr ist der Unterschied nur gradueller Natur, zumal auch die Kennzahlen beider Öle, soweit ihre Bestimmung möglich ist und durch das Gerinnen nicht verhindert wird, sich in durchaus analoger Weise verändern. Die einzige Abweichung, welche zwischen beiden Ölen besteht, die verschiedenartige Änderung des Brechungskoeffizienten beim Erhitzen, findet ihre Erklärung durch die Anwesenheit von Zersetzungsprodukten im Leinöl.

Fahrion[1]) zieht aus allen diesen besprochenen Arbeiten den Schluß, daß es heute nicht mehr zweifelhaft sein kann, daß die Verdickung des Leinöls und Holzöls beim Erhitzen ohne Luftzutritt auf Polymerisation beruht. Die Behauptung Schumanns, daß das Festwerden auf einer andersartigen Reaktion beruhe, bedarf der Bestätigung und die den Polymerisationsvorgang begleitenden Nebenprozesse bedürfen noch der Aufklärung.

In allerneuester Zeit ist der Chemismus der Holzölgerinnung und seine Konstitution in außerordentlich lichtvoller Weise beleuchtet worden in einer Abhandlung von Eibner, Merz und Munzert[2]). Der Höchstgehalt eines Holzöls an gesättigten Fettsäuren wurde mit 1,40 Proz. festgestellt. Das Eindicken des Holzöls beim Lagern im Dunkeln ist begleitet von einem Sinken der Jodzahl und Steigen des spezifischen Gewichts. Ein Festwerden tritt aber erst beim Belichten ein. Diese feste Ausscheidung wurde als das einsäurige Triglyzerid der ß-Eläostearinsäure ermittelt. Die Holzöle müssen in der Hauptsache aus einem einsäurigen Glyzerid bestehen, und das ist ihr Hauptunterscheidungsmerkmal von anderen fetten Ölen. Die starke Trockenenergie des Holzöls steckt in dem Eläostearinsäuretriglyzerid, und zwar ist es besonders das α-Glyzerid, aber auch das sich ausscheidende ß-Eläostearin hat noch, wie die drei Forscher festgestellt haben, trocknende Eigenschaften.

Es wurde bereits auf die Sonderstellung hingewiesen, welche das Rizinusöl[3]) unter den fetten Ölen einnimmt. Die ersten diesbezüglichen Beobachtungen stammen von Bussy und Lecanu[4]). Als sie das Rizinusöl der trockenen Destillation unterwarfen, fanden sie, daß es, nachdem ungefähr der dritte Teil überdestilliert war, plötzlich blasig wurde und das ganze Gefäß mit einem schwammigen Stoff ausfüllte, der bis in die Vorlagen drang, so daß die Destillation unterbrochen werden mußte. Sie stellten weiter fest, daß dieser schwammige Rückstand etwa 63 Proz. beträgt, während das Destillat 33—34 Proz. ausmacht bei 3—4 Proz. Verlust.

Das Rizinusöl ist von einer größeren Anzahl von Forschern zum Gegenstand ihrer Arbeiten gemacht worden, unter anderen von Rochleder und Stanek[5]). Alle diese Arbeiten zeigen vollkommene Übereinstimmung was das Verhalten des Rizinusöls bei der Destillation anbetrifft.

Bussy identifizierte später das Destillat des Rizinusöls als Oenanthol; er charakterisiert es dadurch, daß er es durch Oxydation mit Salpetersäure bei 0° in Oenantholsäure überführte.

Die Resultate von Bussy und Lecanu wurden von Rochleder und Stanek[6]) vollauf bestätigt. Diese Forscher faßten den kautschukartigen Rück-

1) Fahrion, Chem. Umschau 1918, **25**, 39. — 2) Eibner, Merz u. Munzert, Chem. Umschau 1924, **31**, 69. Vgl. auch Seite 90, Fußnote 1. — 3) Vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 150. — 4) Bussy u. Lecanu, Anal. de Chim. 1825, **30**, 5/20, 1827, **34**, 57. — 5) Rochleder u. Stanek, Journ. f. prakt. Chemie 1854, **63**, 139ff.; Leeds, Ber. 1880, **13**, 290; Krafft, Ber. 1884, **17**, 2985; Krafft u. Brunner, Ber. 1886, **19**, 2224; Thoms u. Fendler, Arch. d. Pharm. **239**, 1—6. — 6) Rochleder u. Stanek, l. c.

stand als ein Fett auf, bei welchem an Stelle des Glyzerins Akroleïn getreten ist. Sie betrachteten demnach die Gelatinebildung als einen in zwei Phasen verlaufenden Prozeß. In der ersten Phase soll das Rizinusöl in Akroleïn und Wasser zerfallen, während in der zweiten Phase sich Akroleïn und Rizinusöl unter Austritt von drei Molekülen H_2O zu dem kautschukartigen Körper verbinden.

Krafft[1]) destillierte Rizinusöl sowohl bei gewöhnlichem Druck als auch im Vakuum und erhielt die gleichen Produkte wie Bussy und Lecanu. Er sieht die Gelatinebildung als die reine Zersetzungsreaktion an, bei welcher die Glyzeride durch die hohe Temperatur in freie Säuren und Glyzerin zerfallen. Letzteres und ein Teil der Säuren wird unter Bildung von Akroleïn und Oenanthol zerstört, während der Rest aus Undecylensäure besteht, welche in Polyundecylensäure übergeht. Um diese Ansicht zu stützen, hat Krafft versucht, freie Undecylensäure durch Erhitzen in Gelatine umzuwandeln, angeblich mit Erfolg.

Rassow[2]) teilt in einer ausführlichen Abhandlung über Rizinusölsäure die Resultate seiner Untersuchungen über die beim Erhitzen von Rizinusölsäure erhaltenen Produkte, die sog. Polyrizinusölsäuren, mit. Er glaubt festgestellt zu haben, daß es dieselben Estersäuren sind, bei welchen das alkoholische Hydroxyl des einen Moleküls mit dem Carboxyl eines anderen verestert ist und daß alle anderen Umwandlungsmöglichkeiten ausgeschlossen sind. Das Erhitzungsprodukt sei nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von schwer oder gar nicht trennbaren Polyrizinusölsäuren mit mehr oder weniger unverändertem Ausgangsmaterial.

Thoms u. Fendler[3]) fassen ihre Resultate in folgende Sätze zusammen:

„Gegen das Ende der Rizinusöldestillation im Vakuum bildet sich ein Glyzerid, und zwar offenbar das Glyzerid der zweibasischen Triundecylensäure. Dieses geht bei weiterem Erhitzen unter stürmischer Entwicklung von Akroleïn und Wasser in Triundecylensäureanhydrid über. Durch Verseifung dieses Körpers entsteht vermutlich Triundecylensäure, welche sich jedoch nicht rein darstellen läßt."

Erhitzt man das Rizinusöl im geschlossenen Rohr ohne Luftzutritt und ohne es zu destillieren, so erfolgt auch bei noch so langem Erhitzen keine Gelatinierung und es verhält sich in diesem Falle wie alle anderen fetten Öle außer Holzöl.

Kronstein[4]) hat, um den Nachweis zu führen, daß das Gerinnen auch beim Rizinusöl nur durch reine Polymerisation verursacht wird, rohes Rizinusöl, welches bei 110° getrocknet war, analysiert, darauf der Vakuumdestillation unterworfen und dabei 11 Proz. Oenanthol abdestilliert. Das erhaltene Dicköl analysierte er ebenfalls und brachte es durch Erhitzen unter Luftabschluß bei 200° zum Erstarren. Das feste Produkt wurde wiederum analysiert; die Analysenresultate schwanken beim:

rohen Öl	zwischen	72,53—73,14	Proz. C	und	11,31—11,45	Proz H.
flüssigen Dicköl	„	75,95—76,15	„	„	„	11,28—11,70	„ „
festen Produkt	„	75,82—76,40	„	„	„	10,76—11,53	„ „

Kronstein glaubt durch diese Zahlen den Beweis erbracht zu haben, daß die Gerinnung eine reine Polymerisationserscheinung ist.

1) Krafft, l. c. — 2) Rassow, Ztschr. f. angew. Chem. 1913, **26**, 316. — 3) Thoms u. Fendler, l. c. — 4) Kronstein, Ber. 1916, **49**, 727.

Nach Kronstein lassen sich diese Erscheinungen dahin erklären, daß das Rizinusöl ein natürliches, nicht gerinnungsfähiges Gemisch darstellt. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr bleibt das Verhältnis des nicht polymerisationsfähigen Teiles zu dem polymerisationsfähigen stets unverändert. Es erfolgt daher durch die Bildung des Zwischenproduktes nur ein Verdicken, aber keine Gelatinierung.

In der Voraussetzung, daß der nicht polymerisationsfähige Teil hoher Temperatur gegenüber weniger beständig ist als der polymerisierbare Teil, würde das Rizinusöl als Gemisch durch die Destillation eine Veränderung dahin erleiden, daß der nicht polymerisierbare Teil durch Zersetzung und Flüchtigkeit entfernt wird, während der Rest bei fortschreitender Destillation sich mehr und mehr an polymerisationsfähiger Substanz anreichert. Ist das Verhältnis so stark zugunsten des polymerisierbaren Teiles verschoben, so daß sich das Endprodukt der mesomorphen Polymerisation bilden kann, so erfolgt auch die Gelatinierung.

Die Beständigkeit des polymerisationsfähigen Glyzerinesters oder der außerordentlich leichte Zerfall des nicht polymerisierbaren Teiles des Rizinusöls ermöglicht die Destillation bei gewöhnlichem Druck. Diesem Umstande ist es zu verdanken, daß Bussy und Lecanu bereits 1824 die Gelatinebildung beim Rizinusöl beobachten konnten.

Die übrigen fetten Öle, welche nach Kronstein nicht gerinnbare, natürliche Gemische sind, erleiden durch Destillation bei gewöhnlichem Druck so weitgehende Veränderungen durch Zersetzung, daß das Verhältnis der Mischung sich nicht zugunsten des polymerisierbaren Teiles ändert, sich vielmehr durch Zersetzungsprodukte verschlechtert. Die Gerinnung erfolgt daher nicht und die Produkte von Leinöl, wie Vogelleim und Standöl, sind nicht gerinnbar.

Die Sonderstellung des Rizinusöls unter den fetten Ölen wäre daher nach Kronstein auf die mehr oder weniger hohe Beständigkeit der monomolekularen Substanz gegenüber hohen Temperaturen oder aber auf das Fehlen sekundär gebildeter, für die Gerinnung schädlicher Zersetzungsprodukte zurückzuführen.

Den Nachweis, daß für das Gerinnen schädliche Zersetzungsprodukte tatsächlich gebildet werden, glaubt Kronstein durch folgendes Experiment erbracht zu haben. Er erhitzte das leicht gerinnbare Holzöl auf Temperaturen über 300°; das Öl gerät dabei in lebhaftes Sieden, es entwickeln sich beträchtliche Mengen Akroleïndämpfe und die Temperatur steigt durch Reaktionswärme je nach der Menge des angewandten Öles um 20° und mehr. Das Öl bleibt dabei aber flüssig; nach dem Abkühlen stellt das Produkt ein dickflüssiges Öl dar, welches bei noch so langem Erhitzen im geschlossenen Rohr nicht mehr gerinnt.

Es gelang Kronstein und Stürmer[1]) nachzuweisen, daß es möglich ist, aus sämtlichen, fetten Ölen das gleiche gelatineartige Produkt zu erhalten, welches Bussy und Lecanu aus Rizinusöl gewonnen haben. Es ergab sich, daß bei der Destillation im Vakuum die Zersetzungen, welche die fetten Öle beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck erleiden, vermieden werden können. Die Vermutung von Bussy und Lecanu[2]) und Mulder[3]),

1) Stürmer, Inaug.-Diss., Karlsruhe 1913. — 2) Bussy u. Lecanu, Journ. de Pharm. 1827, **13**, 57ff. — 3) Mulder, Chemie d. austrocknenden Öle, Verlag Springer, 1867, S. 77ff. u. 91.

daß alle Öle sich bei der Destillation gleichartig verhalten, konnte tatsächlich durch die Vakuumdestillation bestätigt werden.

Kronstein berichtet über seine Versuche folgendermaßen: „Wird irgendein fettes Öl in Vakuum destilliert, so geht zunächst ein Teil über, dann hört die Destillation spontan auf, und, wenn das Erhitzen fortgesetzt wird, bläht sich die Masse auf und verbreitet sich in dem ganzen Destillationsapparat. Dieser Punkt ist derartig präzise erkennbar, daß ein Überschreiten desselben unmöglich ist. Es ist bei jedem Öl ein bestimmter Prozentsatz abdestillierbar, während ein kautschukartig erstarrender Rest zurückbleibt."

Auf Grund dieser beiden Beobachtungen gründet sich die Bestimmung einer neuen Kennzahl, der Kronsteinzahl, welche auf folgende Weise erhalten werden kann: Ein tarierter Destillationskolben wird mit einer beliebigen Menge Öl gewogen, darauf das Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Nach dem Aufhören der Destillation und dem Abkühlen des Kolbens wird dieser zurückgewogen. Die aus beiden Wägungen erhaltene Differenzzahl wird auf Prozente des angewandten Öles umgerechnet und bildet dann die Kronsteinzahl.

Diese für jedes Öl charakteristische Destillationszahl hat Kronstein bei einer größeren Anzahl von Ölen bestimmt (vgl. die folgende Tabelle).

Tabelle 11. Kronstein- und Jodzahlen verschiedener Öle.

Öl	Kronsteinzahl	Jodzahl
Holzöl	0	149,7—165,7
Leinöl (Handel)	16,4	164 —205,4
„ (selbst hergestellt)	16,2	—
Perillaöl	18,5	206,1
Hanföl	20,5	140,5—166
Nußöl (Handel)	24,0	—
„ (selbst hergestellt)	23,8	142 —151,7
Mohnöl (Handel)	24,5	—
„ (selbst hergestellt)	25,0	141 —157,5
Sonnenblumenöl	25,0	119,7—135
Sojabohnenöl	25,4	114,8—137,2
Mandelöl	33,0	93 —105,8
Rizinusöl (bei gewöhnlichem Druck)	33,5	82 — 84,5
Cottonöl	33,6	103 —110
Maisöl	35,5	111,2—122,6
Rüböl	35,6	94,3—118,1
Sesamöl	42,5	102,7—115,7
Rizinusöl (Vakuum)	48,0	82 — 84,5
Erdnußöl	53,0	86 — 98
Olivenöl	54,0	78,5—93,7
Heringsöl	65,0	—

Die Tabelle zeigt, daß mit der Zunahme der Kronsteinzahl die Trockenkraft der Öle abnimmt. Kronstein benutzt diese Tatsache, um schlecht trocknende Öle in solche mit beliebiger Trockenkraft zu verwandeln, indem er so viel abdestilliert, daß sie die gewünschte Kronsteinzahl erhalten.

So will Kronstein nach einem ihm erteilten Patent[1]) sogar Firnisse für Kupfer-, Stein-, Zink- und Buchdruckfarben hergestellt haben aus Tran, den er der Vakuumdestillation unterwarf und 10—65 Proz. abdestillierte. Trotz der Angabe, daß sich derartige Firnisse genau wie Leinölfirnisse verhalten, und

1) D. R. P. Nr. 302544, Kl. 22h vom 8. 2. 16.

trotzdem seit fast 10 Jahren gerade in der graphischen Branche eifrig nach einem Ersatz für Leinöl gesucht wird und sogar wiederholt Preisausschreiben darum stattgefunden haben, scheinen sich die Kronsteinschen Tranfirnisse nicht in die Praxis eingeführt zu haben.

Er glaubt, daß diese Resultate seiner Untersuchungen sehr zugunsten seiner Annahme sprechen, daß nämlich die natürlichen Öle Gemische polymerisationsfähiger und nicht polymerisationsfähiger Ester seien, bzw. daß jedes natürliche Öl ein bestimmtes Verhältnis dieser beiden Teile zueinander darstelle. Von der Voraussetzung ausgehend, daß die Nichtgerinnbarkeit der Öle auf der Anwesenheit einer bedeutenden Menge nicht gerinnbarer Ester beruht, versuchten Kronstein und Stürmer[1]) den Gehalt an mesomorph polymerisierenden Estern auf andere Weise zu erhöhen, ohne die Destillation zu Hilfe nehmen zu müssen. Da der polymerisierbare Teil beim Holzöl fast 80 Proz. beträgt, so müßte sich das Verhältnis der polymerisationsfähigen und nicht polymerisationsfähigen Anteile anderer Öle durch Zusatz von Holzöl zu den polymerisierbaren Teilen so verschieben lassen, daß auch diese Öle gerinnbar werden. Bei Versuchen, die Kronstein mit Mischungen von Holzöl einerseits und Lein-, Sonnenblumen-, Mohn-, Sojabohnen-, Cotton-, Sesam-, Oliven- oder Rizinusöl andererseits vornahm, fand er, daß die Gerinnungsgeschwindigkeit mit der Menge des zugesetzten Holzöls zunahm. Er hoffte auf diese Weise künstlich Ölmischungen herstellen zu können, deren Kronsteinzahlen die Lücke zwischen der des Holzöls (0) und der des Leinöls (16) ausfüllen würden. Es wurden die Zeiten gemessen, welche die einzelnen Gemische bis zum Trockensein benötigten und in Tabellen zusammengestellt. Aus diesen ist ersichtlich, daß sämtliche Öle die Trockengeschwindigkeit des Holzöls verzögern, und zwar um so mehr, je größer die Menge ist, in welcher sie zugesetzt werden und je weniger trocknende Eigenschaften sie an und für sich haben. Er faßte die Ergebnisse folgendermaßen zusammen:

„Die Gerinnbarkeit für sich, ebenso wie die Schnelligkeit, mit welcher die Gerinnung eintritt, wird einzig und allein durch das Verhältnis der polymerisierbaren und nicht polymerisierbaren Anteile geregelt.

Jedes natürliche Öl stellt eine bestimmte Mischung dieser beiden Komponenten dar und benötigt, um gerinnbar zu werden, immer ein und dieselbe Änderung der Zusammensetzung zugunsten der polymerisierbaren Komponente.

Durch Destillation im Vakuum ergibt ein und dasselbe Öl stets die gleiche Menge Destillat bis zum Eintritt der Gerinnung."

Ob diese Ansichten Kronsteins den Tatsachen entsprechen, bedarf noch der Aufklärung; seine Behauptung, daß die Nichtgerinnbarkeit der Öle auf ihrem Gehalt an nichtpolymerisierbaren Estern beruhe, steht im Widerspruch zu den Befunden von Krumbhaar[2]), der Leinöl nach dem Entfernen der freien Fettsäuren zum Erstarren brachte. Die Annahme von Krumbhaar, daß die freien Fettsäuren das Gerinnen des Leinöls verhindern, hat Fritz[3]) widerlegt. Er vermischte Leinöl mit Leinölsäure und behandelte das Gemisch mit nur so viel Magnesiumstaub, daß die Leinölsäure nicht restlos in einölsaures Magnesium umgesetzt werden konnte, daß also noch freie Leinöl-

1) Stürmer, Inaug.-Diss., Karlsruhe 1913; Kronstein, Ber. 1916, **49**, 729. — 2) Krumbhaar, Chem. Ztg. 1916, **40**, 937. — 3) Fritz, Chem. Umschau 1919, **26**, 211.

säure im Überschuß war. Trotzdem wurde das Gemisch fest. Wie das Gemisch, verhält sich auch die Leinölsäure allein. Auch Holzöl mit etwas freier Holzölsäure gerinnt. Jameson[1]) hingegen fand, daß freie Fettsäuren den Gerinnungsprozeß des Holzöls stark behindern und entfernt daher dieselben durch Eintragen von CaO. Gardner bestätigt diesen Befund. Die Wirksamkeit freier Fettsäuren im Öl ist demnach noch ein sehr umstrittenes Gebiet. Die Meinungen darüber sind sehr geteilt. Daß das Verdicken beim Rizinusöl so ganz anders verläuft als bei anderen Ölen, ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß bei diesen die Doppelbindungen reagieren, bei jenem dagegen die OH-Gruppen. Der Polymerisationsvorgang beim Rizinusöl einerseits, beim Leinöl, Holzöl und anderen Ölen andererseits dürfte daher in seinem chemischen Verlauf ein wesentlich verschiedener sein, bei dem auch sehr verschiedene chemische Individuen entstehen.

Über die Befunde anderer Forscher, die der Kronsteinschen Ansicht von der mesomorphen Polymerisation entgegenstehen, ist bereits oben gesprochen worden. Hier soll nur noch kurz mitgeteilt werden, daß Kronstein als Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht den Umstand benutzt, daß gerinnbare Öle bzw. Mischungen derselben alkaliwiderstandsfähigere Überzüge[2]) erzeugen als nicht gerinnbare. Bei den gerinnbaren Ölen wird die Gerinnung entweder durch den hohen Grad der Vorpolymerisation oder durch die Kontaktwirkung des Sauerstoffs in bezug auf die Polymerisation verursacht, während bei nicht gerinnbaren Ölen die Polymerisation bei der ersten Phase der mesomorphen Polymerisation, also beim löslichen Zwischenprodukt, stehen bleiben muß.

Fahrion[3]) hat in einer kurzen Abhandlung die Kronsteinschen Resultate und Theorien kritisch beleuchtet und die Trugschlüsse und Ungenauigkeiten klargelegt.

Betrachtet man nun alle die im Vorgehenden auseinandergesetzten Ansichten über die innere Natur des Polymerisationsvorganges, so sieht man, daß dieses Gebiet noch ausführlicher Bearbeitung und Klärung bedarf. Die Kronsteinsche Ansicht von der mesomorphen Polymerisation wird wahrscheinlich auf die Dauer nicht aufrecht erhalten werden können, sie vermag einige Vorgänge nicht restlos zu erklären und mit anderen steht sie sogar in Widerspruch.

In den letzten Jahren haben die umfangreichen Forschungen auf dem neu erschlossenen Gebiet der Kolloidchemie in viele bis dahin ungeklärte, chemische Prozesse Licht hineingetragen. Es wäre daher zu wünschen, wenn weitere Forschungen der Ölchemie sich in dieser Richtung bewegen würden, zumal es gerade bei Ölen und Fetten wahrscheinlich ist, daß sie Neigung besitzen, kolloidale Lösungen zu bilden.

Immer mehr Forscher auf dem Gebiete der Ölchemie kommen zu der Ansicht, daß bei den Trockenprozessen und Verdickungen der fetten Öle neben den rein chemischen Vorgängen der Oxydation, Polymerisation, Kondensation u. a. m. noch kolloidchemische Reaktionen einher gehen, und daß derartige Produkte nur entstehen können, wo die Umwandlung der Solform in

---

1) Jameson, Analyst 1920, 328. — 2) A. Kronstein, D. R. P. Nr. 170788. — 3) Fahrion, Ber. 1916, **49**, 1194.

die Gelform möglich ist. Markusson[1]) glaubt z. B., daß bei der Gerinnung des Holzöls das zunächst entstehende bimolekulare Eläostearinsäuretriglyzerid in Solform ohne weitere chemische Veränderung in die Gelform übergehe. Auch Wolff[2]) faßt das Gerinnen des Holzöls als hauptsächlich kolloidalen Prozeß auf. Slansky[3]) führt das Nichttrocknen eines Leinöls auf Verhinderung der Koagulation der Glyzeride, also auf Verhinderung der Gelbildung zurück. Er steht auf dem Standpunkt, daß das Festwerden der fetten Öle überhaupt nur eine Änderung des Dispersitätsgrades sei und gar nicht auf chemischer Veränderung beruhe. Wenn dieser Schluß vielleicht auch ein wenig zu weit geht, so steht aber doch heute fest, daß kolloidale Gradveränderungen beim Verdicken fetter Öle eine weit wichtigere Rolle spielen, als man früher annahm.

So hat man z. B. beim Erdöl[4]) typische Erscheinungen des kolloidalen Zustandes festgestellt. Schneider und Just[5]) untersuchten 20 verschiedene Öle und Fette ultramikroskopisch und fanden, daß sie sämtlich als im Kolloidzustand befindlich aufzufassen seien. Kolloide lassen sich aber durch Erhitzen koagulieren und es ist nicht von der Hand zu weisen, daß diese Tatsache beim Gerinnen des Holzöls eine Rolle spielt. Wolff[6]) hat mit Hilfe der Rastschen Methode mit Kampfer als Lösungsmittel das Molekulargewicht von polymerisiertem Leinöl und Holzöl bestimmt. Es gelang ihm in keinem Falle eine Erhöhung des Molekular-Gewichts nachzuweisen; nicht einmal die Fettsäuren zeigten eine Molekular-Gewichtserhöhung. Infolge dieser Befunde glaubt Wolff, daß eine eigentliche Polymerisation überhaupt nicht stattfinde und sieht daher die Verdickung als eine noch unaufgeklärte Reaktion an, bei der diese aber nicht oder nur zu dem allergeringsten Teile die unmittelbare Folge einer chemischen Reaktion ist, sondern nur von ihr abhängig ist, als die Reaktionsprodukte kolloidaler Natur sind. Erst jüngst hat Wolff) wieder darauf hingewiesen, daß das, was man unter „Polymerisation trocknender Öle" versteht, aus mehreren chemischen Reaktionen zusammengesetzt ist. Dabei gehen zunehmende Viskosität und abnehmende Jodzahl parallel. Doch aber sind die unter dem Namen „Polymerisation" zusammengefaßten Vorgänge bei den einzelnen Ölen sehr verschiedene, was sich allein schon aus dem unterschiedlichen Verhalten der Kennzahlen, in der Säurezahl usw. ergibt. Soviel ist aber heute sicher, daß bei jeder Polymerisation trocknender Öle eine kolloidchemische Reaktion neben den chemischen Vorgängen herläuft, ja vielleicht ist der kolloidale Vorgang sogar der für die Verdickung wichtigere. Fahrion sowohl wie andere, besonders Marcusson haben das Verdienst, die Wichtigkeit der kolloidalen Vorgänge bei diesem Prozeß erkannt zu haben. Die oben erwähnten, auf Grund seiner lichtvollen Untersuchungen von Wolff[7]) ausgesprochenen Ansichten haben daher vielleicht mehr Wahrscheinlichkeit, als man heute annimmt und von allen Theorien und Vermutungen die meiste Aussicht, die komplizierte Innennatur des Gerinnungsprozesses der fetten Öle zu klären.

---

1) Markusson, Ztschr. f. angew. Chemie 1920, **33**, Heft 78—80. — 2) Wolff, Kolloidchem. Ztschr. **27**, 183. — 3) Slansky, Ztschr. f. angew. Chem. 1921, **34**, 533. — 4) Vgl. Engler-Höfer, Das Erdöl, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1913, I. Bd. S. 109ff. — 5) Schneider u. Just, Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 1905, **22**, 489. — 6) Wolff, Chem. Umsch. 1924, **31**. 134. — 7) Wolff, Farben-Ztg. 1911/12, **17**, 1141 u. 1172.

Der Einfluß des Luftsauerstoffes auf den Gerinnungsprozeß der fetten Öle.

Auf die Wirkung des Luftsauerstoffes auf den Trockenprozeß der fetten Öle ist bereits in dem Abschnitt über die „Oxydation der fetten Öle" näher eingegangen worden. Es wurde dort gezeigt, daß die Luft ein wesentlicher Faktor bei diesem Vorgang ist und den Prozeß einzuleiten und zu beschleunigen vermag. Wiederholt vermutete man auch einen Zusammenhang zwischen der Einwirkung des Luftsauerstoffes und dem Vorgang des Gelatinierens des Holzöls.

Der erste Forscher, welcher einen Einfluß der Luft festgestellt zu haben glaubte, war Cloez[1]). Er erhitzte Holzöl unter Luftabschluß 18 Stunden lang auf 100^{0}, dann noch eine Zeit lang auf 200^{0}, ohne daß es fest wurde. Als er aber dasselbe Öl bei Luftzutritt auf 200^{0} erhitzte, trat ein Augenblick ein, in welchem das Öl plötzlich in eine feste, durchsichtige und nichtklebende Gallerte überging. Diese war in Äther und Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich und schmolz nicht bei 200^{0}. Cloez glaubte daher, daß das Gerinnen eine Folge der Oxydation sei.

Daß diese seine Ansicht aber auf einem Irrtum beruhte, wurde dadurch bewiesen, daß es später wiederholt Forschern, unter anderen Jenkins[2]), gelang, das Holzöl auch bei völligem Luftabschluß zum Gerinnen zu bringen.

Auch Engler sprach bereits den Gedanken aus, daß Polymerisationen durch Autoxydationsvorgänge beschleunigt werden könnten, und Staudinger und Lautenschläger[3]) konnten tatsächlich nachweisen, daß eine große Zahl ungesättigter, organischer Substanzen in Sauerstoffatmosphäre weit schneller polymerisieren, als in Kohlensäureatmosphäre.

v. Schapringer[4]) fand, daß bei Gegenwart von Luft die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert und der Reaktionsumfang vermehrt wird, und zwar zeigte diese Tatsache die erheblich schnellere Abnahme der Jodzahl beim Erhitzen an der Luft, welcher keine irgendwie beträchtliche Zunahme der Azetylzahl gegenüberstand (vgl. Abb. 3 u. 4). v. Schapringer schloß daher, daß trotz des Luftzutritts eine Oxydation nicht eintrete, sondern daß der Luftsauerstoff bei der Polymerisation nur als Anreger im Sinne Englers und Weißbergs[5]), ohne selbst in dauernde Verbindung mit den Ölen zu treten, gewissermaßen katalytisch beschleunigend wirke.

Dieser Schlußfolgerung v. Schapringers hält Fahrion[6]) entgegen, daß sich die schnellere Abnahme der Jodzahl viel einfacher dadurch erklären lasse, daß neben der Polymerisation eine Autoxydation stattfinde; zum Nachweis der letzteren sind die in Petroläther unlöslichen Oxysäuren viel besser geeignet als die Azetylzahl. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch das Resultat eines Versuches von Fahrion[7]) bestätigt, bei welchem er in zwei gleichen Standfläschchen mit ganz engem Hals einerseits gewöhnliches Holzöl (a), andererseits durch Belichtung verfestigtes Holzöl (b) 8 Stunden lang auf 190^{0} erhitzte. Der Luftzutritt war ein sehr beschränkter und der Luftsauerstoff konnte in der Hauptsache erst nach dem Hineindiffundieren in das Öl wirksam

---

1) Cloez, Compt. rend. 1875, **81**, 469; 1876, **82**, 501; 1877, **83**, 948. — 2) Jenkins, Analyst 1898, **23**, 113. — 3) Lautenschläger, Inaug.-Diss. Karlsruhe 1913 — 4) Schapringer, l. c. S. 43. — 5) Engler u. Weißberg, Krit. Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation, Verlag Vieweg 1904. Vgl. ds. Hdb. S. 32ff. — 6) Fahrion, Chem. Umsch. 1918, **25**, 39. — 7) Fahrion, Farben-Ztg 1911/12, **17**, 2584.

werden. Trotzdem war die Oxydation eine beträchtliche, wie die Untersuchung der Reaktionsprodukte, welche beide fest, amorph, kautschukartig und nur noch ganz schwach klebrig waren, ergab. Er erhielt folgende Resultate:

Tab. 12.

	Ursprüngliches Öl	Erhitztes Öl	
		a	b
Jodzahl der Gesamtfettsäuren	160,8	108,6	105,0
Oxysäuren	1,3 Proz.	8,5 Proz.	8,4 Proz.

Aus dem Versuch schließt Fahrion mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die molekulare Umlagerung als etwaige Zwischenphase des Polymerisationsvorganges, wenn überhaupt, so doch nur ganz vorübergehend in Betracht kommen kann. Eher wäre dieses beim Trockenprozeß möglich, der bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Meister erklärt es daher auch nicht für undenkbar, daß die ersten, geringen Mengen Sauerstoff, welche das Holzöl aufnimmt, den Anstoß zur chemischen Umlagerung geben, d. h. zu der auch durch Belichtung auslösbaren Elaïdinreaktion.

Die von v. Schapringer gemachte Beobachtung, daß das Gerinnen des Holzöls in Gegenwart von Sauerstoff schneller erfolgt und daher durch Einleiten von Luft wesentlich beschleunigt werden kann, bestätigte Schumann[1]). Er fand, daß Holzöl in einer Wasserstoff-Atmosphäre auf 235^0 erhitzt erst nach 5$\frac{1}{2}$ Stunden erstarrt, an der Luft dagegen bereits nach 4$\frac{1}{2}$ Stunden und bei Anwendung eines Gemisches von 85 Proz. gewöhnlichem und 15 Proz. geblasenem Holzöl sogar schon nach 1$\frac{1}{2}$ Stunden. Schumann schreibt dem Sauerstoff nicht nur katalytische, sondern auch in beträchtlichem Maße oxydierende Wirkung zu, er glaubt aber, daß die gebildeten Oxysäuren die Polymerisation katalytisch beschleunigen.

Krumbhaar[2]) bezeichnet die beschleunigende Wirkung des Luftsauerstoffes auf den Polymerisationsprozeß des Holzöls als eine allgemein bekannte Tatsache, die in geringerem Maße auch für die Polymerisation des Leinöls zutrifft.

Kronstein[3]) schreibt dem Luftsauerstoff eine Kontaktwirkung zu, mit deren Hilfe dieser die Polymerisation weitgehend zu beeinflussen vermag.

Nun beruhen allerdings beide Prozesse, die Polymerisation wie die Autoxydation, auf gleichen Voraussetzungen, nämlich auf der ungesättigten Natur der diesen Prozessen unterliegenden Körper. Beide Prozesse treten darum um so stärker in Erscheinung, je ungesättigter die betreffenden Körper sind, d. h. je mehr reaktionsfähige Doppelbindungen dieselben aufweisen. Infolgedessen läßt sich gegen die Annahme Kronsteins, daß die Trockenfähigkeit in direktem Zusammenhange mit der Gerinnungsfähigkeit bei hoher Temperatur stehe, nicht viel einwenden; anders verhält es sich aber mit der Behauptung, daß alle fetten Öle Gemische polymerisationsfähiger und nicht polymerisationsfähiger Glyzerinester seien. Beim Rizinusöl gibt zwar Kronstein zu, daß das Destillat aus Oenanthol bestehe, in allen anderen Fällen nimmt er aber scheinbar an, daß die „nichtpolymerisierbaren Glyzeride“ als solche in das Destillat übergehen, trotzdem er angibt, daß die Destillate nach Akroleïn rochen (s. o.).

1) Schumann, Journ. ind. eng. chem. 1916, **8**, 5. — 2) Krumbhaar, Chem. Ztg. 1916, **40**, 937. — 3) Kronstein, Ber. 1902, **35**, 4150 ff.

Daß bei der Destillation ein Übergehen unzersetzter Glyzerinester ausgeschlossen ist, wies Krafft[1]) dadurch nach, daß sogar bei der Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes, also unter o-mm Druck, zwar das Trilaurin und Trimyristin eben noch unzersetzt überdestillieren, das Tripalmitin aber nur noch zu einem geringen Teil und auch dieser erst bei 310⁰—320⁰. Da die von Kronstein untersuchten Öle (vgl. S. 97) in der Hauptsache Fettsäuren mit 18 C-Atomen enthalten, so ist mit Sicherheit anzunehmen, daß der Destillation eine Zersetzung, d. h. eine Abspaltung von Glyzerin, vorausgeht. Nun sind aber die gesättigten Fettsäuren infolge des Fehlens von Doppelbindungen weder für sich noch in Form ihrer Glyzeride polymerisierbar. Infolgedessen müßten diese, wenn Kronsteins Ansichten zutreffen sollen, vorwiegend aus den Glyzeriden abgespalten werden und in das Destillat übergehen, während die ungesättigten Fettsäuren, bzw. deren Glyzeride das polymerisierte Produkt darstellen würden, d. h. den Destillationsrückstand, das „mesomorphe Dicköl". Dagegen aber spricht die Tatsache, daß die Ölsäure leichter flüchtig ist als die Stearinsäure — bei 100 mm Druck siedet die erstere bei 286⁰, letztere dagegen erst bei 291⁰ —, außerdem aber die Angabe Kronsteins, daß die Destillate nur „halb fest" seien.

Die Änderung der Kennzahlen der fetten Öle beim Gerinnungsprozeß.

Die Kennzahlen der fetten Öle verändern sich beim Gerinnungsprozeß zum Teil in durchaus ähnlicher Weise wie beim Trockenprozeß. Äußerlich tritt diese Tatsache am auffälligsten in Erscheinung in der Zunahme der Dichte, des spezifischen Gewichts.

Eine umfangreiche Untersuchung der Kennzahlen des polymerisierten Lein- und Holzöls stammt von Krumbhaar[2]), welcher die Tabellen 13 und 14 entnommen sind.

Tab. 13. Kennzahlen des polymerisierten Leinöls.

Temp.	Dauer der Erhitzung	S.-Z.	V.-Z.	Viskos.	J.-Z.	$n_D \frac{15,5^0}{15,5^0}$	Spez. Gew.
—	0 Std.	1,1	194,5	1,00	175,0	1,479	0,924
200⁰	20 „	2,6	193,9	1,13	168,7	1,480	0,926
200⁰	40 „	3,4	194,8	1,35	160,1	1,482	0,929
260⁰	15 „	5,8	192,0	2,25	145,6	1,486	0,933
260⁰	30 „	7,4	191,1	7,96	108,0	1,489	0,946
300⁰	10 „	17,8	193,1	115,00	120,4	1,492	0,961
300⁰	20 „	40,0	191,2	—	76,3	1,496	0,970

Tab. 14. Kennzahlen des polymerisierten Holzöls.

Temp.	Dauer der Erhitzung	S.-Z.	V.-Z.	Viskos.	J.-Z.	$n_D \frac{15,5^0}{15,5^0}$	Spez. Gew.
—	0 Std.	2,0	193,2	2,5	160,3	1,515	0,942
200⁰	2 „	1,9	191,8	4,0	149,7	1,468	0,949
200⁰	4 „	1,9	190,1	80,5	134,5	1,446	0,954
260⁰	10 Min.	1,9	190,5	4,5	156,8	1,511	0,946
260⁰	20 „	1,9	189,1	112,0	145,2	1,504	0,957
300⁰	5 „	gelatiniert unter Temperatursteigerung und Zersetzung					

1) Krafft, Ber. 1903, **36**, 4339. — 2) Krumbhaar, Chem. Ztg. 1916, **40**, 937.

Beim Leinöl findet danach eine allmähliche Zunahme der Säurezahl, der Viskosität, des Brechungsindex und des spezifischen Gewichtes statt, dagegen ein Konstantbleiben, bzw. geringe Abnahme der Verseifungszahl und deutliche Abnahme der Jodzahl. Beim Holzöl bleibt dagegen die Säurezahl konstant und die Verseifungszahl nimmt, wenn auch nur minimal, so doch merkbar ab. Besonders auffallend aber ist die Abnahme des Brechungsvermögens beim Holzöl im Gegensatz zu der Zunahme desselben beim Leinöl. Krumbhaar erklärt diese Tatsache dadurch, daß die Zunahme der Refraktion beim Leinöl lediglich auf der Bildung von freien Fettsäuren beruhe, deren Brechungsvermögen höher liegt; die hierdurch bewirkte Zunahme des Brechungsindex verdeckt nur die in Wirklichkeit stattfindende geringe Abnahme desselben. Entzieht man dem Leinöl die freien Fettsäuren, so wird auch diese Kennzahl abnehmen, da sie mit den vorhandenen Doppelbindungen, welche beim Erhitzen teilweise verschwinden, in nahem Zusammenhang steht. Letzteres ist beim Holzöl in überwiegendem Maße der Fall und somit die Abnahme des Brechungsvermögens natürlich, da sich nicht in dem Maße wie beim Leinöl freie Fettsäuren bilden.

Im allgemeinen ist der Brechungsindex der rohen Öle proportional der Jodzahl, was Niegemann und Kayser[1]) bei der weitgehenden Übereinstimmung dieser beiden Kennzahlen beim Leinöl veranlaßte, gerade die eine als eine Funktion der anderen zu bezeichnen. Aber schon beim rohen Leinöl und Holzöl trifft diese Tatsache nicht mehr zu, denn Holzöl hat eine niedrigere Jodzahl (160) als Leinöl (175), aber höheren Brechungsindex (1,510) als dieses (1,480). Den Grund für diese Anomalie glaubt Fahrion in der chemischen Konstitution der Eläostearinsäure, speziell in der Stellung der zweiten Doppelbindung suchen zu müssen.

Utz[2]) und Weger[3]) bezeichnen eine Zunahme des Brechungsindex beim Erhitzen der Öle als normal. Weger fand z. B. eine Zunahme desselben von 1,4783 bei einem Leinöl des Handels, bis 1,4907 bei einem 5 Minuten auf 300° erhitzten Malerleinöl. Das Holzöl scheint aber in manchen Fällen eine Ausnahme zu bilden.

Um die Änderung der Kennzahlen im Verlaufe des Polymerisationsvorganges ständig verfolgen zu können, bediente sich v. Schapringer[4]) folgender zweckentsprechender Apparatur:

Eine Anzahl gleich großer und gleich weit gefüllter Reagenzgläser von 2 cm Durchmesser wurden in einem Ölbad auf konstante Temperatur erwärmt, indem sie durch die Löcher eines vielfach durchbohrten Blechdeckels in das Bad eingehängt wurden. Sollten die Versuche im Vakuum oder Stickstoffstrom vorgenommen werden, so wurden die Reagenzgläser mit doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Durch die Bohrung ragten rechtwinklig gebogene Glasrohre, durch welche die einzelnen Reagenzrohre miteinander durch Gummischläuche verbunden wurden. Das ganze System wurde dann evakuiert oder Stickstoff hindurchgeleitet. Das jeweils letzte Reagenzrohr des Systems wurde in bestimmten Zeitintervallen aus dem Ölbad herausgenommen, um der Untersuchung zu dienen.

So fand v. Schapringer beim Erhitzen von Holzöl auf verschiedene

1) Niegemann u. Kayser, Farben-Ztg. 1911/12, **17**, 2165. — 2) Utz, Chem. Rev. 1903, **10**, 76. — 3) Weger, Ztschr. f. ang. Chemie 1899, **12**, 297. — 4) v. Schapringer, l. c. p. 30ff.

Temperaturen, sowohl bei Abwesenheit als auch bei Gegenwart von Luft stets eine Abnahme des Brechungsexponenten (s. Abb. 3).

Wolff[1]) untersuchte nun aber sieben verschiedene Holzöle bzw. die aus diesen abgeschiedenen Holzölfettsäuren, nachdem er sie 0, 10, 20 und 30 Minuten auf 200⁰ erhitzt hatte, auf ihren Brechungsexponenten und fand nur bei zwei Ölen die Befunde v. Schapringers bestätigt, bei den fünf übrigen Ölen dagegen eine beträchtliche Zunahme des Brechungsexponenten. Dabei fiel ihm auf, daß die beiden Öle, die unerhitzt den höchsten Brechungsexponenten, nämlich 1,5156 und 1,5167, aufwiesen, diejenigen waren, bei denen diese Kennzahl abnahm; auch das Öl mit dem nächst diesen beiden höchsten Brechungsexponenten zeigte nach 10 Minuten langem Erhitzen eine deutliche, wenn auch schwache Abnahme, dann aber verhältnismäßig starke Zunahme der Refraktion.

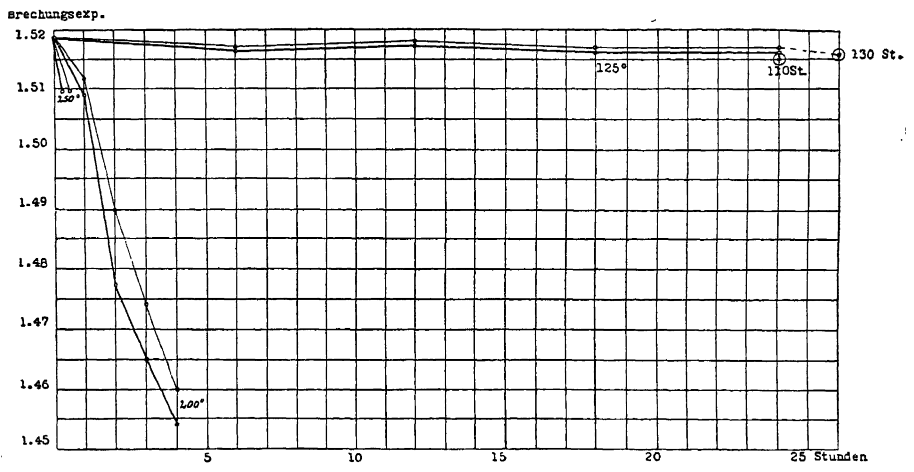


Abb. 3. Abnahme des Brechungsexponenten bei der Polymerisation des Holzöls[2]).

Wolff zieht aus diesen Befunden die Folgerung, daß die Veränderung des Holzöls beim Erhitzen keinesfalls ausschließlich auf Polymerisation beruhe, insbesondere nicht auf einer mesomorphen.

Smith[3]) stellte fest, daß der Brechungsindex fetter Öle durch Abspaltung des Glyzerins durchschnittlich um 0,62 Proz. abnimmt. Aus den Zahlen Wolffs aber ergibt sich für die fünf normalen Holzöle ein durchschnittlicher Brechungsindex von 1,5066, für die entsprechenden Fettsäuren 1,4936. Die Abnahme beträgt somit 0,86 Proz. und bei den beiden sich abnorm verhaltenden Ölen sogar 1,38 bzw. 1,44 Proz. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieses abweichende Verhalten des Holzöls bezüglich der Lichtbrechung im Zusammenhang steht mit der auffallenden Tatsache, daß das Holzöl beim Erhitzen seinen Gehalt an freien Fettsäuren[4]) erniedrigt, während das Leinöl ihn ständig erhöht.

1) Wolff, Farben-Ztg. 1915/16, **21**, 1302. — 2) Die mit starken Strichen ausgezogenen Kurven auf den Abb. Nr. 3, 4 und 5 bedeuten: „Polymerisation an der Luft"; die mit dünner Linie ausgezogenen stellen den analogen Versuch im Vakuum oder Stickstoffstrom dar. — 3) Smith, Journ. ind. eng. chem. 1912, **4**, 36. — 4) Vgl. Fahrion, Chem. Umschau 1917, **24**, 117 u. 144.

Die Resultate Wolffs sind von Krumbhaar (s. o.) vollauf bestätigt worden. Die Begründung, welche letzterer für die Zunahme des Brechungsindex beim Leinöl gibt, daß nämlich in Wirklichkeit eine Abnahme desselben stattfindet, welche nur durch die infolge der Anwesenheit der freien Fettsäuren bedingte Zunahme verschleiert wird, ist irrtümlich, weil der Brechungsindex der freien Leinölfettsäuren niedriger ist als der der Glyzeride.

Von den Untersuchungen Wolffs ist noch zu erwähnen, daß die Brechungsexponenten der aus den sieben verschiedenen erhitzten Holzölen isolierten, freien Fettsäuren eine auffallende Konstanz zeigten, während die Refraktion bei den Fettsäuren aus einem verschieden lange auf 180° erhitzten Leinöl mit der Dauer des Erhitzens zunahm.

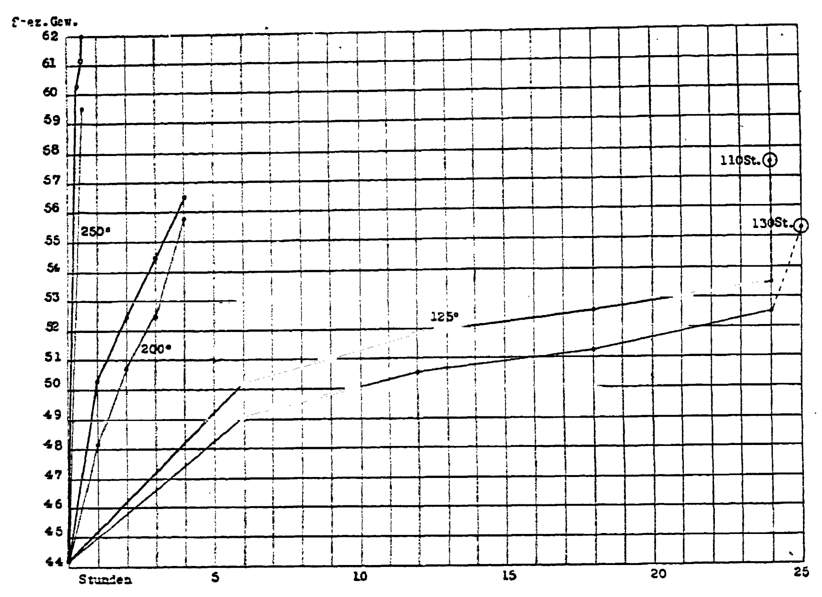


Abb. 4. Zunahme des spez. Gewichts bei der Polymerisation des Holzöls[1]).

Über die Änderung der Kennzahlen des Holzöls bei der Polymerisation finden sich ausführliche Angaben in der bereits mehrfach erwähnten Arbeit von v. Schapringer, aus welcher auch die Abb. 3—7 entnommen sind. Abb. 4 zeigt die Zunahme des spez. Gewichtes, welche um so stärker ist und um so schneller verläuft, je höher die Temperatur ist, bei welcher die Polymerisation vorgenommen wird. Während beim Erhitzen auf 125° bzw. 200° schließlich ein Produkt von annähernd gleicher Dichte erreicht wird, erhält man bei Anwendung einer Temperatur von 250° nach kurzer Zeit ein polymerisiertes Holzöl von erheblich höherem spez. Gewicht.

Abb. 5 zeigt die Abnahme der Jodzahl, welche bei höherer Temperatur wesentlich schneller erfolgt als bei niedrigerer Temperatur; andererseits ist aber der Gesamtumfang der Erniedrigung der Jodzahl bei niedriger Temperatur wesentlich größer als bei hoher. So sinkt beispielsweise beim

---

1) Die Kurven bei 125° sind von der 24. Stunde an der Raumersparnis wegen verkürzt gezeichnet, die Abszisse hat also von dem Punkt an keine Gültigkeit mehr.

Erhitzen an der Luft bei 125° die Jodzahl auf 108 in 110 Stunden, beim Erhitzen auf 200° dagegen nur auf 134, aber schon innerhalb 4 Stunden, beim Erhitzen auf 250° nur auf 143, jedoch bereits in 20 Minuten. Welche Prozesse auch den Polymerisationsvorgang begleiten mögen, stets wird der ungesättigte Zustand vermindert werden und statt dessen mehr oder weniger gesättigte Körper entstehen, woraus sich die Abnahme der Jodzahl von selbst erklärt.

Die Bestimmung der Jodzahl wird beim Fortschreiten sowohl des Trockenprozesses als auch des Polymerisationsvorganges zunehmend erschwert infolge der abnehmenden Löslichkeit des Holzöls in geeigneten Lösungsmitteln. So mißglückte z. B. Meister[1]) der Versuch, die Abnahme der Jodzahl zu verfolgen, da bereits nach vierstündigem Trocknen das entstandene, matt aufgetrocknete Eläostearin sich in allen geeigneten, organischen Lösungsmitteln, sogar in Eisessig, als unlöslich erwies.

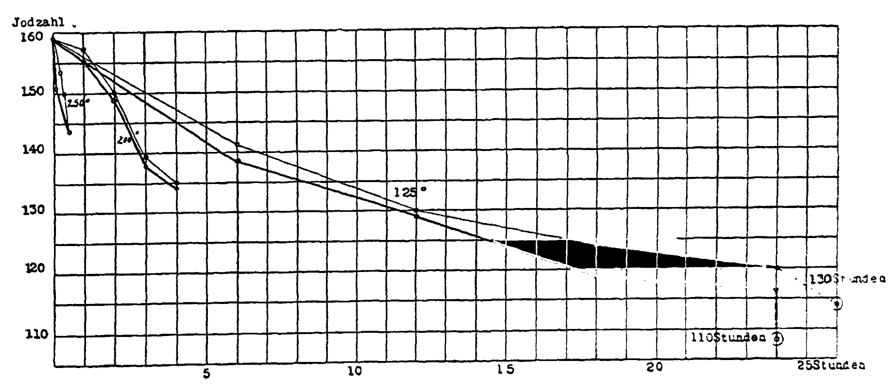


Abb. 5. Abnahme der Jodzahl bei der Polymerisation des Holzöls[2]).

Die Verseifungszahl und Säurezahl bleiben bei der Polymerisation des Holzöls nahezu konstant; infolgedessen scheinen die Carboxylgruppen an der Polymerisation größtenteils unbeteiligt zu sein. Immerhin lassen geringe Veränderungen dieser beiden Kennzahlen auf innere Umlagerung wie Bildung von Laktonen oder Anhydriden schließen.

Da auch die Azetylzahl, welche Aufschluß über die Menge der freien Hydroxylgruppen gibt, ziemlich konstant bleibt, so scheinen auch diese Gruppen gar nicht oder nur in geringem Maße in Reaktion zu treten.

Friend[3]) hat den Polymerisationsvorgang des Leinöls untersucht, indem er die Kennzahlen von Dickölen zu bestimmen versuchte, welche durch 30—42stündiges Erhitzen auf 200—300° ohne nennenswerte Oxydation erhalten waren. Außer dem bereits bekannten Ansteigen des spezifischen Gewichts, der Viskosität und des Molekulargewichts konstatierte er eine Abnahme des Ausdehnungskoëffizienten.

Wie bereits mehrfach angedeutet wurde, verläuft die relative Änderung der Kennzahlen bei verschiedenen Temperaturen nicht in gleicher Weise. Bei einigen Kennzahlen ist die Veränderung um so stärker, je niedriger die Temperatur ist, aber die zu dieser Veränderung verbrauchte Zeit wieder um

1) Meister, Chem. Rev. 1910, **17**, 262. — 2) Siehe Fußnote 1 S. 106. — 3) Friend, Journ. chem. soc. 1917, III, 162; ref. Ztschr. f. angew. Chem. 1918, **31**, II, 159.

so größer. Während z. B. nach v. Schapringers Untersuchungen bei 250° die Jodzahl am wenigsten abnimmt, steigt das spez. Gewicht am meisten und der Brechungsexponent steigt mittelstark. Während bei 200° die Änderung der Jodzahl mittelgroß ist und wesentlich kleiner als bei 125°, ist die Änderung des spezifischen Gewichts etwa ebenso groß wie bei 125°, jedoch die Änderung des Brechungsexponenten bei weitem am größten. Während endlich bei 125° die Abnahme der Jodzahl am stärksten ist, ist die Zunahme des spezifischen Gewichts nur so groß wie bei 200° und die Änderung des Brechungsexponenten weitaus am kleinsten, kaum merklich.

Diese Befunde veranlassen v. Schapringer zu folgender Betrachtung: „Aus diesen unregelmäßigen Veränderungen der Konstanten bei der Polymerisation des Holzöls bei verschiedenen Temperaturen geht hervor, daß bei den verschiedenen Temperaturen nicht dieselbe Reaktion etwa in verschiedenem Umfang vor sich geht; denn sonst müßte einer größten Abnahme der Jodzahl eine größte Zunahme des spezifischen Gewichts und des Brechungsexponenten entsprechen, was durchaus nicht der Fall ist.

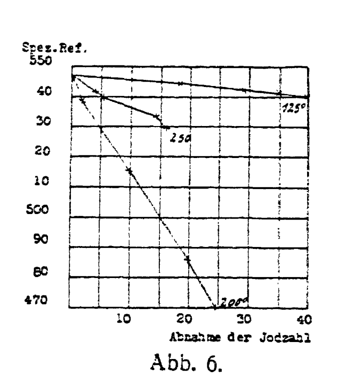


Abb. 6.

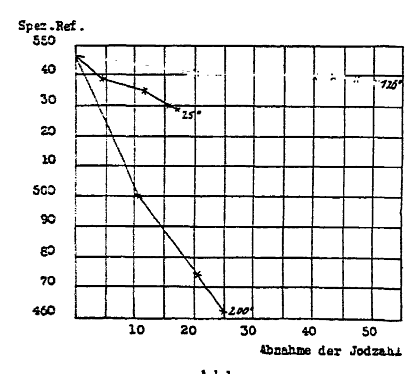


Abb. 7.

Gegenseitige Änderung der Jodzahl und spezifischen Refraktion bei Abwesenheit und Anwesenheit von Luft bei steigender Temperatur.

Drückt man nun den Umfang der Polymerisation durch die Abnahme der Jodzahl aus, was begründet ist, da die Abnahme dieser Konstanten anzeigt, wie viele Doppelbindungen durch die Polymerisation aufgehoben wurden, und trägt nun die Abnahme der Jodzahl als Abszisse und die spezifische Refraktion $\frac{n-1}{d}$ als Ordinate auf, so erhält man die Kurven der Abb. 6 und Abb. 7.

Die gerade Erstreckung jeder Kurve macht nun sehr wahrscheinlich, daß bei ein und derselben Temperatur vom Anfang bis zum Ende die gleiche Reaktion vor sich geht. Die abweichende Richtung der Kurven ergibt aber die Feststellung, daß bei jeder einzelnen Temperatur eine andere Reaktion verläuft; denn die Kurven müßten sich decken, wenn der Reaktionsverlauf bei allen drei Temperaturen derselbe wäre."

Diese Darlegung v. Schapringers entbehrt nicht der Logik, doch bedarf sie zum Beweise ihrer Richtigkeit noch weiterer, umfangreicher, experimenteller Nachprüfungen.

Über die Natur und die Eigenschaften der Holzölgelatine äußert sich v. Schapringer folgendermaßen: „Unmittelbar nach der Polymerisation, d. h. nach dem Gerinnen, zeigten sich nur geringe Unterschiede in der Menge des in Benzol löslichen Anteiles und kaum nennenswerte Unterschiede in den Jodzahlen derselben Anteile."

Tabelle 15. Löslichkeit der Holzölgelatine in Benzol.

Polymerisiert bei	In C_6H_6 Lösliches	J.-Z. d. in C_6H_6 Gelösten	J.-Z. d. Säure a. d. i. C_6H_6 Unlöslichen
150°	17 Proz.	138,4	91,7
200°	13,7 „	142,9	89,3
250°	7,4 „	139,9	71,3

Die Untersuchung des in Benzol unlöslichen Anteiles konnte nur unter Verseifung vorgenommen werden. Nach der Verseifung wurden die Fettsäuren abgeschieden und deren abweichende Jodzahl festgestellt.

Die durch Erhitzen erhaltene Gelatine aus Holzöl ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Durch Erhitzen bei niederer Temperatur erhärtet dieselbe immer mehr. Läßt man jedoch die Gelatine erkalten und erhitzt sie dann auf etwa 300°, so schmilzt sie. Das so gewonnene Öl, welches möglichst schnell der Hitze entzogen werden muß, erstarrt beim Abkühlen nicht mehr, sondern stellt ein dickes Öl dar, welches beim Erhitzen nicht mehr gelatiniert.

Das gelatinierte Holzöl kann nicht mit wässerigem, sondern nur mit alkoholischem Kali verseift werden. Die so gewonnenen Fettsäuren sind dunkelbraun gefärbt und fluoreszieren grünlich. Nach einiger Zeit erstarren dieselben teilweise. Die erstarrten Säuren schmelzen nach dem Umkristallisieren bei 41—46° und sind somit identisch mit der Eläomargarinsäure. Die Gelatine besteht also nicht ausschließlich aus dem polymerisierten Glyzerid der Eläomargarinsäure, sondern enthält nebenbei auch noch das Glyzerid der monomolekularen Eläomargarinsäure.

Kitt[1]) hat folgende Kennzahlen der durch alkoholische Kalilauge vollständig verseiften Holzölgelatine bestimmt (vgl. Tab. 16).

Tabelle 16. Kennzahlen der verseiften Holzölgelatine.

V.-Z. (Alkaliblau als Indikator)	198,8
Säurezahl	191,0
Jodzahl	107,6—108,4
Azetylsäurezahl	187,6
Azetylverseifungszahl	206,4
Azetylzahl	18,0

Es ist anzunehmen, daß es möglich ist, durch weitere umfangreiche Bestimmungen der Kennzahlen der fetten Öle während und nach der Polymerisation zur Klärung dieses Vorganges beizutragen.

Das Holzöl, seine Eigenschaften, Kennzahlen u. a. m. ist bereits an anderem Ort (vgl. ds. Hdb. II. Bd. S. 344) ausführlich behandelt worden. Hier sollen nur noch wenige Daten nachgetragen werden.

1) Kitt, Chem. Ztg. 1899, **23**, 38.

Die National paint, oil and varnish association[1]) gibt folgende Normalien an: n_D 15,5° nicht unter 0,9395, Jodzahl (v. Hübl) nicht unter 160, Verseifungszahl nicht unter 190. Die Säurezahl soll niedrig sein. Nach Wise[2]) ist hauptsächlich der hohe Brechungsindex des Holzöls (1,5099—1,5186 bei 25°) zu seiner Prüfung geeignet. Alle Verfälschungsmittel setzten diesen herab.

Browne[3]) gibt folgende Kennzahlen für reines Holzöl an: spez. Gewicht bei 15,5° 0,9402—0,9431, Verseifungszahl 191—194, Jodzahl (Wijs) 173—174.

Chapman[4]) untersuchte 17 verschiedene Proben von reinem chinesischen Holzöl. Das spezifische Gewicht derselben lag zwischen 0,9406 und 0,9440, die Jodzahl (Wijs) zwischen 166 und 176. Die Refraktion bei 20° soll nicht unter 1,515 liegen. Nach einstündigem Trocknen im Luftbad bei 105° sollen 0,3—0,4 g auf einer Glasplatte verteiltes Öl vollständig zu einer gummiartigen Masse eingetrocknet sein, welche leicht von der Glasplatte losgelöst werden kann und nicht weich oder ölig sein soll. Chinesisches Holzöl ist optisch inaktiv. Die Bromthermalzahl, nach Hehner und Mitchell ausgeführt, ergibt eine Temperaturerhöhung von 24,1—25,6°. Das Öl liefert kein ätherunlösliches Hexabromid.

Browne[5]) hat einen Erhitzungstest für Holzöl eingeführt. 5 ccm Öl erstarren danach in einem von ihm selbst angegebenen Apparat, in bestimmter Weise auf 282—293° erhitzt, nach 11—12,5 Minuten. Bis etwa 10 Proz. fremdes Öl lassen sich durch die Verlängerung der Erstarrungszeit nachweisen.

Kronstein und Stürmer[6]) konnten diesen Befund nicht bestätigen, sie geben einen Apparat zur Bestimmung dieses Testes an.

Der Vorschlag, die Polymerisationstemperatur des Holzöls direkt zur Bestimmung der Reinheit des Öles zu benutzen, wird auch von Potsdamer[7]) gemacht, welcher fand, daß bereits bei Zusatz von 5 Proz. Sojaöl oder Paraffinöl die Polymerisationstemperatur um 20° niedriger ist als bei reinem Holzöl.

Außerdem gibt es zwei Proben für chinesisches Holzöl, die Worstallprobe und die Baconprobe, deren Ausführung nach den Handelsregeln der New-Yorker Produktenbörse[8]) folgendermaßen festgelegt worden ist.

Worstallprobe: 100 g Öl werden in einer offenen Metallschale von 15 cm Durchmesser auf 282° erhitzt und unter Rühren auf dieser Temperatur gehalten bis die Verfestigung beginnt. Die Zeit von der Erreichung dieser Temperatur bis zum Beginn der Verfestigung soll für reines Öl 7½ Minuten nicht übersteigen. Sobald das Öl fest geworden ist, wird es in heißem Zustand ausgeschüttet und mit einem Messer durchschnitten. Reines Öl liefert ein helles, festes Produkt, das sich mit dem Messer wie trockenes Brot schneiden läßt, ohne daran zu kleben. Beträgt die erwähnte Zeit mehr als 7½ Minuten, oder ist das Produkt dunkel, weich und klebrig, so ist das Öl als verfälscht zurückzuweisen.

Baconprobe: Dieselbe wurde im Jahre 1912 von amerikanischen Holzölimporteuren und Lackfabrikanten zur Prüfung von Holzöl empfohlen und von Bacon in folgender Weise ausgestaltet: In einem Reagenzglas von 1,875 cm Durchmesser und 10 cm Länge

---

1) National paint, oil and varnish association, Ztschr. f. angew. Chem. 1912, **25**, 2305; ebenda 1913, **26**, 186. — 2) Wise, Chem. Centralbl. 1912, II, 1947. — 3) Browne, Chem. News 1912, 106; ref. Chem. Rev. 1912, **19**, 250. — 4) Chapman, Analyst, Bd. 37, Nr. 441; ref. Chem. Rev. 1913, **20**, 14. — 5) Browne, l. c. — 6) Stürmer, Inaug.-Diss. Karlsruhe, 1913. — 7) Potsdamer, Chem. Ztg. Rep. 1913, **37**, 285. — 8) Chem. Rep. 1912, **36**, Nr. 149/150.

werden 10 ccm reines, chinesisches Holzöl eingetragen, in ein anderes Glas die gleiche Menge von zu 10 Proz. verfälschtem Öl und in ein drittes eine Probe von dem ebenso behandelten, zu untersuchenden Öl. Die drei Probierrohre werden in einem Ölbad, welches auf 280—285° gehalten wird, genau 9 Minuten belassen, worauf sie herausgenommen werden und das Untersuchungsöl mit den beiden andern verglichen wird. Alsbald nach der Herausnahme führt man in die Röhren bis zum Boden einen kleinen, blanken Spaten ein. Reines Öl liefert einen harten, reinen Schnitt, der nach Herausnahme des Spatens eine gerade Linie bildet. Öl, welches bis zu 5 Proz. verfälscht ist, ist stets weicher und der Schnitt zeigt ein eigenartiges, gefedertes Aussehen. Bis zu 10 Proz. verfälschtes Öl ist weich und beweglich, während bei Verfälschungen von über 12 Proz. das Öl in vielen Fällen vollkommen flüssig bleibt.

Eine qualitative Probe zum Erkennen des Holzöls schlägt Reihl[1]) vor. Nach dieser wird das Holzöl schnell auf 260° erhitzt, abgekühlt, so daß es nicht polymerisiert und mit 1 Proz. Cobalt- oder Bleilinoleat vermischt. Darauf trägt man es in dünner Schicht auf eine saubere Glasplatte auf und läßt es 36 Stunden lang trocknen. Sodann wird die Glasplatte 12 Stunden lang in Wasser gelegt. War das Holzöl rein, so bleibt es klar und hell und läßt sich in Form eines elastischen Films von dem Glas abheben; war es verfälscht, so wird es weiß und undurchsichtig, und zwar um so mehr, je größer sein Gehalt an fremden Ölen ist. Wie das Holzöl verhält sich nur noch das Perillaöl, während die Films aller anderen Öle begierig Wasser aufnehmen und weiß und undurchsichtig werden.

Derselbe Verfasser gibt auch folgende quantitative Probe für Holzöl an: Ein Ölbad wird auf 290° erhitzt, worauf man das Holzöl aus diesem Bade in ein dünnes, flaches Gefäß einträgt und das Bad 12—15 Minuten auf 280° hält, bis das Holzöl zu einer festen, harten Masse geworden ist. Man zerstampft diese, wägt sorgfältig und extrahiert das Verfälschungsmittel in einem Soxleth oder dergleichen mit Benzin als Lösungsmittel.

Sehr ausführliche Angaben über die Kennzahlen des Holzöls stammen von Höpfner und Burmeister[2]), welche 24 verschiedene Proben des Öles untersuchten. Sie fanden, daß man aus der Jodzahl nur dann auf Verfälschungen schließen kann, wenn ein Öl mit verhältnismäßig niedriger Jodzahl hinzugefügt worden ist. Den Brechungsindex fanden die Forscher zu 1,5175 bei 20°, welcher aber durch geringe Mengen von Verfälschungen wesentlich herabgedrückt wird, während weder das spezifische Gewicht noch das Trockenvermögen einen wesentlichen Anhalt für die Reinheit des Öles bilden sollen.

Dieselben Forscher änderten die oben beschriebene Baconprobe dahin ab, daß sie 12 Minuten lang auf 310° erhitzen; reine Öle sollen sich dann in der Reibschale zu grobem Pulver zerreiben lassen.

Im Gegensatz zu Höpfner und Burmeister hält Allen[3]) die Bestimmung des spezifischen Gewichts für wichtig und glaubt, daß auch die Trockenfähigkeit, in praktischer Weise bestimmt, als Kriterium für die Reinheit des Öles mit herangezogen werden kann.

Eine andere Methode zur Untersuchung des Holzöls auf Reinheit gibt Mac Ilhiney[4]) an, nach welcher die Tatsache benutzt wird, daß das Holzöl bei Behandlung mit Jod zum Teil erstarrt und unlöslich in Petroläther wird. Die Untersuchung wird folgendermaßen ausgeführt:

1) Reihl, Oil, Paint and Drug. Rep. 1913, **83**, 18; ref. Seifens.-Ztg. 1913, **40**, 692. — 2) Höpfner u. Burmeister, Chem. Ztg. 1913, **37**, 18 und 39. — 3) Allen, Chem. Rev. 1913, **20**, 61. — 4) Mac Ilhiney, Journ. ind. eng. chem. 1912, 4, d. Analyst Bd. 37 Nr. 438.

5 g Öl werden mit 10 ccm 99,5prozentiger Essigsäure bis zur klaren Lösung erhitzt, zu welcher dann 50 ccm 1,5 Proz. Jod enthaltender, heißer 99,5prozentiger Essigsäure hinzugefügt werden. Nach einer halben Stunde wird das Gemisch mit 50 ccm Petroläther versetzt und das Ganze nach gutem Durchmischen in einen Scheidetrichter gebracht. Hier wird die Extraktion mit Petroläther zweimal wiederholt. Der Extrakt wird zunächst mit Wasser zur Entfernung der Säure, dann mit Jodkalium zur Entfernung des freien Jods, darauf wieder mit Wasser gewaschen. Nach Verdampfen des Petroläthers wird der Rückstand gewogen, dessen Menge über den Grad der Verfälschung des Holzöls Aufschluß gibt.

Brier[1]) beschreibt einen dem Pulfrichschen Refraktometer ähnlichen Apparat, mit dessen Hilfe man das Spektrum des Holzöls und die Wirkung von Verfälschungen mit anderen Ölen auf dasselbe untersuchen kann. Ist das zur Verfälschung benutzte Öl bekannt, so sollen sich mit dem Apparat sehr genaue Resultate erreichen lassen, was die Menge des zugesetzten Öles anbetrifft, andernfalls sei mit einem Fehler bis zu 1,25 Proz. zu rechnen.

Die Anwesenheit fremder Öle, wie Soja- oder Leinöl in Holzöl will Ware[2]) mit Hilfe der optischen Dispersion ermitteln, für deren Messung er einen Spektrometer beschreibt.

Ein konventionelles Verfahren zur Bestimmung der Kennzahlen und der Reinheit des Holzöls ist von der American Society for testing materials[3]) angegeben worden.

Da die Polymerisation trocknender Öle durch die Verseifung nicht zurückgeht, so benutzt Fahrion[4]) letztere, um polymerisierte und oxydierte Öle zu unterscheiden; die polymerisierten Säuren sind in Petroläther löslich, die oxydierten dagegen nicht.

Über die Depolymerisation der fetten Öle.

Da Holzöl, wenn es bis zum Gerinnen erhitzt und in die feste Form übergegangen war, bisher nicht mehr verwendet werden konnte, so hat man wiederholt versucht, es durch geeignete Verfahren wieder verwendungsfähig zu machen. Auf ein derartiges Verfahren wurde bereits im Jahre 1900 ein deutsches Patent[5]) erteilt, nach welchem das festgewordene Holzöl mit der gleichen Menge Mohn- oder Nußöl, oder mit 30 Proz. Kolophonium auf 400° erhitzt und dadurch in Benzin oder Terpentin wieder löslich werden soll.

In einem anderen Patent[6]) wird erwähnt, daß festgewordenes Holzöl zwar durch Erhitzen wieder verflüssigt werden könne, jedoch nur unter beträchtlicher Zersetzung und Dunkelfärbung.

v. Schapringer[7]) teilt darüber folgendes mit: „Wenn man das vollkommen polymerisierte Produkt vorsichtig immer höher erhitzt, so schmilzt es. Nach dem Abkühlen erstarrt es nicht mehr zu einer elastischen Masse, sondern behält den Flüssigkeitscharakter bei. Es ist sehr zähflüssig und klebrig. Ob man es bei diesem Vorgang mit einer Aufhebung der Polymerisation durch zu hohe Temperatursteigerung oder mit einem dauernd erhaltenen überschmolzenen Zustand zu tun hat, wurde nicht entschieden."

Krumbhaar[8]) bezeichnet die Behauptung, daß geronnenes Holzöl durch

1) Brier, Journ. ind. eng. chem. 1915, **7**, 953ff.; ref. Ztschr. f. angew. Chem. 1916, **29**, II, 242. — 2) Ware, Journ. ind. eng. chem. 1916, **8**, 126ff.; ref. Ztschr. f. angew. Chem. 1916, **29**, II, 242. — 3) Farben-Ztg. 1913/14, **19**, 211/12. — 4) Fahrion, Farben-Ztg. 1911/12, **17**, 2691. — 5) W. Haller, D. R. P. Nr. 114400. — 6) Meffert, D. R. P. Nr. 211405. — 7) v. Schapringer, l. c. S. 45. — 8) Krumbhaar, Farben-Ztg. 1914/15, **20**, 877.

allmähliches Erwärmen auf mehr als 300° wieder verflüssigt werden könne, als unzutreffend; auch unter Druck trete diese Verflüssigung nicht ein.

Nach Kronstein[1]) haben die euthiomorphen Polymerisationsprodukte die Fähigkeit, quantitativ zu depolymerisieren und ist diese Eigenschaft charakteristisch für dieselben. Zum Unterschied hiervon sollen die mesomorph polymerisierten Substanzen nicht quantitativ depolymerisieren (vgl. S. 81).

Die Depolymerisation soll hier nur soweit vorhanden sein, als sie die Verwandlung des Endproduktes in das Zwischenprodukt betrifft. Letzteres für sich allein ist nicht depolymerisierbar, sondern erleidet tiefgehende Zersetzungen. Ein Depolymerisieren der mesomorph polymerisierten Substanz bis zum monomolekularen Körper ist nicht möglich. Über diesen Punkt äußert sich Kronstein, was das Holzöl anbetrifft, folgendermaßen: „Wird geronnenes Holzöl nach dem Festwerden direkt weiter erhitzt, so wird es immer härter; läßt man es aber zunächst erkalten und erhitzt es dann nochmals, so schmilzt es zu einem „Dicköl", welches durch Erhitzen erneut polymerisiert werden kann."

Bei großen Mengen ist die Depolymerisation aus dem Grunde nicht möglich, weil das entstehende Dicköl wieder gerinnt, ehe die ganze Masse geschmolzen ist.

Schumann[2]) will tatsächlich gefunden haben, daß festgewordenes Holzöl in das flüssige Zwischenprodukt, nämlich in das „dimolekulare Eläostearinsäuretriglyzerid" zurückverwandelt wird, wenn man es mit Kolophonium oder Ölsäure auf 250—300° erhitzt. Diesen Befund glaubt er als Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht, daß die Polymerisation des Holzöls eine mesomorphe ist, betrachten zu können. Fahrion[3]) bestreitet das, da Schumann andererseits selbst behauptet, das Festwerden sei gar keine Polymerisation mehr, sondern eine andere Art Komplexbildung (vgl. S. 91). Somit kann es sich bei der Verflüssigung auch nicht um eine Depolymerisation handeln. Schumann meint, Fahrion erwarte mit Unrecht eine Depolymerisation bis zum monomolekularen Holzöl. Dem aber hält Fahrion entgegen, daß beim Erhitzen des Metastyrols nach Kronsteins eigenen Angaben nicht nur „Polystyrol", sondern auch monomolekulares Styrol zurückgebildet wird.

Versuche, geronnenes oder dick gekochtes Leinöl oder andere Öle zu depolymerisieren, sind bisher nicht bekannt geworden.

Die Verhinderung des Gerinnens des Holzöls.

Wie bereits mehrfach angedeutet wurde, ist der Vorgang des eigentlichen Gerinnens beim Erhitzen des Holzöls ein exothermer Prozeß. Im Augenblick des Festwerdens steigt die Temperatur des Öles von selbst um 20° und mehr. Die Wirkung dieser Reaktionswärme tritt naturgemäß stärker hervor, wenn große Mengen Öl in einem Gefäß zur Polymerisation gebracht werden, da in diesem Falle der relative Wärmeverlust durch Abstrahlung in gleicher Zeit viel kleiner ist als bei kleinen Mengen in kleinen Gefäßen. Die bei dem Prozeß frei werdende Wärmemenge ist so bedeutend, daß die Kessel oft plötzlich überschäumen, oder ihren Inhalt in fein verteilter Form unter explosionsartigen Erscheinungen herausschleudern, wobei bisweilen Verkohlung

1) Kronstein, l. c. — 2) Schumann, Journ. ind. eng. chem. 1915, **7**, 51; ebenda 1916, **8**, 5. — 3) Fahrion, Chem. Umschau 1918, **25**, 88.

und sogar Selbstentzündung eintritt. Auf diese Weise sind in Fabriken schon wiederholt Unglücksfälle vorgekommen.

Am einfachsten könnte man diesen Gefahren aus dem Wege gehen, wenn man das Holzöl in rohem Zustande verarbeiten würde. Das ist aber nicht möglich, da es dann nicht glatt und glänzend auftrocknet, sondern matt, oft rauh und rissig und mit eisblumenartigen Zeichnungen. Dieser Übelstand kann nur dadurch vermieden werden, daß man es vorher eine gewisse Zeit auf mehr als 200° erhitzt. Da außerdem stets die Gefahr vorhanden ist, daß das Öl, wenn es geronnen ist, für die Weiterverarbeitung in der Lackfabrikation oder für sonstige Verwendungszwecke unbrauchbar ist, so hat man zahlreiche Versuche angestellt und Verfahren ausgearbeitet, durch welche das Gerinnen verhindert werden soll.

Dieses kann auf sehr einfache Weise dadurch geschehen, daß man das Holzöl nicht für sich allein erhitzt, sondern mit erheblichen Zusätzen anderer Öle. Das hat aber wieder den Nachteil, daß durch solche Zusätze die Eigenschaften der aus den Ölen hergestellten Produkte leiden, denn die Zusätze anderer Öle, welche nötig sind, um das Gerinnen zu verhindern, sind zu bedeutend, um nicht die guten Eigenschaften des Holzöls in den Hintergrund zu drängen, bzw. ganz zu unterdrücken. Verwendet man z. B. Leinöl als Zusatz, so hat man erst bei einem Gemisch von 70 Proz. Leinöl und 30 Proz. Holzöl einigermaßen Sicherheit, daß die Mischung beim Erhitzen nicht mehr gerinnt.

Besser schon hat sich das Verkochen mit Kolophonium, Harz und Harzpräparaten bewährt, worauf bereits von Lippert[1]) aufmerksam gemacht worden ist.

Krumbhaar[2]) glaubt, daß der wirksame Bestandteil in diesen Fällen die freie Harzsäure sei und daß neutrale oder nur schwach saure Harzkörper die Gerinnung nicht zu verhindern vermögen. Die Menge des zugesetzten Harzes muß wenigstens 1/3 der Mischung betragen; dann aber kann letztere längere Zeit auf 240° und sogar auf 280° erhitzt werden, ohne zu erstarren. Bloßes Zusammenschmelzen des Harzes mit dem Holzöl erfüllt nicht den beabsichtigten Zweck, weil das matte Auftrocknen dadurch nicht verhindert wird. Geringere Harzzusätze als etwa 35—30 Proz. vermögen wohl das Gerinnen zu verzögern, aber nicht zu verhindern.

Das Verkochen des Holzöls mit Harzzusätzen ist das in der Praxis gebräuchlichste Mittel, das Erstarren dieses Öles zu verhindern.

Durch Zusatz von anderen als fetten Ölen hat man ebenfalls das Gerinnen zu verhindern versucht, z. B. durch Mineralöle, deren Siedepunkt über 300° liegt. Dieses Verfahren soll sich zwar als brauchbar erwiesen haben, doch ist anzunehmen, da Mineralöle nicht trocknen, daß bei erheblichen Zusätzen die erwünschten Eigenschaften des Holzöls verdrängt werden. Die Fähigkeit der Mineralöle, des Gerinnen zu verzögern, beruht nach Ansicht Fahrions darauf, daß sie ein gewisses Lösungsvermögen für geronnenes Holzöl besitzen.

Außer durch Öl und Harzzusätze hat man das Gerinnen des Holzöls noch durch eine große Anzahl der verschiedenartigsten Stoffe zu verhindern versucht. Zunächst sei hier das Cumaronharz erwähnt. Dieses fällt be-

1) Lippert, Chem. Rev. 1904, **11**, 203; Farben-Ztg. 1904/05, **10**, 966. — 2) Krumbhaar, Farben-Ztg. 1914/15, **20**, 877.

der Steinkohlenteerdestillation als Nebenprodukt ab und besteht aus den Polymerisationsprodukten des Cumarons und des Indens. Während des Krieges hat das Cumaronharz als Ersatzstoff vielseitige Verwendung gefunden, z. B. als Leinölersatz zur Firnisfabrikation.

Das Verfahren[1]), mit dessen Hilfe man durch Cumaronharz das Gerinnen des Holzöls zu verhindern versucht hat, wurde aber bereits vor dem Kriege patentiert. Krumbhaar[2]) wendet dagegen ein, daß wegen der neutralen Beschaffenheit des Cumaronharzes Gemische desselben mit Holzöl nicht längere Zeit auf Temperaturen über 200° erhitzt werden können, ohne zu gerinnen. Außerdem bleiben Cumaronharzanstriche lange klebrig.

Ein Verfahren[3]) benutzt Kalk, Alkalien oder Alkalikarbonate, um das Gerinnen des Holzöls zu verhindern. Schumann[4]) kam aber auf Grund umfangreicher Versuche zu dem Resultat, daß Kalk, Bleiglätte und dergl. den Polymerisationsvorgang beschleunigen. Wahrscheinlich beruht dieses darauf, daß diese Metalle mit der Eläostearinsäure Salze bilden.

Weinschenk[5]) will das Gerinnen des Holzöls dadurch unterbinden, daß er es mit prozentual äußerst geringen Mengen eines pulverförmigen, stark reduzierenden Metalles, z. B. Zinkstaub, auf Temperaturen zwischen 90° und 200° erhitzt. Das so hergestellte Holzöl soll sich dadurch charakterisieren, daß es zwar an und für sich überhaupt nicht oder bedeutend langsamer an der Luft trocknet, als das rohe, nicht mit Zinkstaub behandelte Produkt, daß es indessen bei Gegenwart kalt oder heiß zugesetzter, selbst geringer Mengen von Trockenstoffen oder Sikkativpräparaten eine außerordentliche Trockenkraft erhält. Das so behandelte Holzöl soll ohne Gefahr des Gerinnens auf 200—240° erhitzt werden können.

Schumann[6]) prüfte diese Angaben nach und fand wiederum, daß Zink, Magnesium und andere Metalle den Polymerisationsprozeß des Holzöls weder verhindern noch verzögern, sondern beschleunigen.

In einem anderen Verfahren[7]) wird behauptet, daß sich das Holzöl nach Zusatz aromatischer Amine (Anilin u. dergl.) erhitzen lasse, ohne zu erstarren. Nach den Angaben Krumbhaars sind aber diese Produkte als Anstrichmittel nicht verwendbar, da sie schlecht trocknen und einen penetranten Geruch zeigen.

Die Firma Vernisol, Société anonyme, Fabrique de Vernis et Produits isolants pour l'industrie électrique in Vevey (Schweiz) hat sich ein Verfahren[8]) patentieren lassen, nach welchem das Gerinnen des Holzöls durch Zusatz von 15 Proz. Naphtensäuren, welche aus den Rückständen der Petroleumraffination gewonnen werden, verhindert werden soll. Das Holzöl soll sich dann auf 300° und darüber erhitzen lassen, ohne zu gelatinieren. Das erhaltene Produkt soll dick und klar sein, schnell trocknen, ohne Falten oder spinnenwebartige Gebilde zu zeigen und sich zur Herstellung von Firnissen eignen.

Die Angaben dieses Patents hat Fritz[9]), der dieselben von vornherein für unwahrscheinlich hielt, nachgeprüft und gefunden, daß ein Zusatz von Naphtensäuren, auch wenn statt 15 sogar 20 Proz. verwendet werden, keines-

1) D. R. P. Nr. 245643. — 2) Krumbhaar, Farben-Ztg. 1914/15, **20**, 877. — 3) Traine u. Hauff, D. R. P. Nr. 161941. — 4) Schumann, Journ. ind. eng. chem. 1915, **7**, 571; ebenda 1916, **8**, 5. — 5) Weinschenk, D. R. P. Nr. 219715 v. 21. Juli 1909. — 6) Schumann, l. c. — 7) Lilienfeld, D. R. P. Nr. 246443. — 8) D. R. P. Nr. 253845 v. 28. April 1912. — 9) Fritz, Chem. Rev. 1913, **20**, 182.

falls imstande ist, das Gerinnen des Holzöls zu verhindern. Die Masse gelatiniert und erhitzt sich nach dem Eintreten des Festwerdens weiter, so daß Entzündungsgefahr vorhanden ist. Übrigens hat Fritz[1]) Versuche angestellt, das Gerinnen des Holzöls durch Zusätze von Lein-, Sojabohnen-, Mais-, Rizinus-, Harzöl und Tran zu verhindern, aber sämtliche mit dem gleichen Resultat, daß das Gerinnen dadurch in nichts beeinträchtigt wurde, solange nur gewisse für die Eigenschaft des Produktes nicht schädliche Mengenverhältnisse nicht überschritten wurden.

Ein anderes Patent[2]), dem mehr Erfolg beschieden zu sein scheint, ist der Firma A. Beringer in Charlottenburg geschützt worden. Nach diesem soll das Gerinnen durch Zusatz von Schwefel, Sulfiden, Selen oder Seleniden verhindert werden. Dem Holzöl werden 0,06—0,12 Proz. Schwefel bzw. 0,02—0,05 Proz. Selen, oder die entsprechenden Mengen Sulfide oder Selenide unter gutem Umrühren zugesetzt, nachdem man sie vorher mit wenig Holzöl oder anderem Öl fein verrieben hat. Alsdann steigert man die Temperatur auf etwa 250—300°. Bei 250° tritt die Reaktion ein, welche durch Schaumbildung erkenntlich ist. Nach Verlauf einer halben Stunde läßt das Schäumen nach und die Umwandlung ist beendet. Nach dem Erkalten hat man ein Produkt von schöner, goldgelber Farbe und Honigkonsistenz. Die Umwandlung scheint eine Polymerisation zu sein, denn die isolierten Fettsäuren zeigen einen bedeutend tieferen Schmelzpunkt, als die aus den rohen Ölen dargestellten.

Krumbhaar[3]) hat diese Angaben nachgeprüft und sie als richtig befunden. Das so erhaltene Öl trocknet, mit Sikkativen versetzt, an der Luft glänzend hart und klebfrei auf; daraus hergestellte Lacke haben dieselben Eigenschaften; unter ungünstigen Verhältnissen werden sie aber leicht matt und rissig. Gibt man größere Mengen Schwefel hinzu, so ist der Film zwar glänzend und rissefrei, bleibt aber dauernd stark klebrig. Geschwefelte Holzöle haben außerdem den Nachteil, daß sie nicht mit Bleiverbindungen zusammengebracht werden dürfen. Nach Krumbhaar wirkt Chlorschwefel sogar noch günstiger als gewöhnlicher Schwefel. (Mit Chlorschwefel behandelte fette Öle sind seit langer Zeit unter dem Namen „Faktis" als Kautschukersatz bekannt.)

Reisert[4]) versucht das Gerinnen zu verhindern durch Zusatz eines Halogens, einer Halogenverbindung, oder einer leicht Halogen abspaltenden Mischung entweder in Substanz oder in Lösung. Krumbhaar bemerkt zu diesem Verfahren, daß es Verbindungen und Gemische, welche das Halogen leicht abspalten, ohne daß das andere Spaltungsprodukt sich unangenehm bemerkbar macht, außer Chlorschwefel kaum gebe, und daß das Arbeiten mit gasförmigem Chlor oder Fluor unangenehm und gefährlich sei. Beim Arbeiten mit Brom empfiehlt die Patentschrift 100 kg Holzöl mit 0,5 kg Brom in 2 kg Tetrachlorkohlenstoff gut durchzumischen und das Gemisch auf 240° zu erhitzen. Aber Krumbhaar fand, daß es nötig ist, die Erhitzung sehr schnell auf 280° zu treiben und alsdann bei 240° weiter zu kochen. Ersteres sei aber bei den großen Ölmengen praktisch fast unmöglich, und außerdem trocknen die Produkte entweder glänzend aber klebrig oder klebfrei aber rissig.

1) Fritz, Kunststoffe, 1911, **1**, 423. — 2) D. R. P. Nr. 261403 v. 27. Sept. 1912. — 3) Krumbhaar, Farben-Ztg. 1914/15, **20**, 877. — 4) Reisert, D. R. P. Nr. 274971.

Bürstenbinder[1]) führte ausführliche Versuche aus, um festzustellen worauf die Eigenschaft des Kolophoniums, der Harze, des Schwefels und des Chlorschwefels beruht, gerinnungshindernd auf Holzöl, Leinöl und andere Öle zu wirken. Er kommt zu dem Resultat, daß die Wirkung dieser Zusätze keine chemische, sondern eine mechanische ist.

Einen ganz anderen Weg zur Erzeugung von hart, elastisch und glänzend auftrocknenden Lacken aus Holzöl schlägt ein ebenfalls patentiertes Verfahren von S. H. Cohn[2]) ein. Dieses verzichtet gänzlich auf ein Erhitzen des Holzöls und erreicht seinen Zweck sehr einfach durch Vermischen des Öles mit ranzigem Terpentinöl, Kienöl oder Terpenen vom Mindestsiedepunkt 170°. Diese Substanzen besitzen tatsächlich einen höchst eigenartigen Einfluß auf das Trocknen des Holzöls. Vermischt man z. B. rohes Holzöl mit der gleichen Menge alten, oxydierten Terpentinöls und fügt etwas Sikkativ hinzu, so trocknet diese Mischung in wenigen Minuten hart, klebfrei und glänzend auf (vgl. auch S. 31 u. 32). Dem ranzigen Terpentinöl in der Wirkung gleich sind alte Kienöle, Terpineol, Kampferöl, Cedernholzöl, Wacholderbeerenöl und zahlreiche andere ätherische Öle vom Mindestsiedepunkt 170°. Vorbedingung ist stets, daß diese Körper längere Zeit mit Sauerstoff in Berührung gewesen sind, frisch destilliert sind sie wirkungslos. Der merkwürdige Einfluß dieser Stoffe, welche das rohe Holzöl sehr schnell glatt und glänzend auftrocknen lassen, beruht mit großer Wahrscheinlichkeit auf ihrem Gehalt an Peroxyden (vgl. S. 32 u. 33). Die Holzöl-Terpentinölmischungen verlieren aber nach wenigen Tagen die Fähigkeit glatt aufzutrocknen und trocknen dann meist matt und rissig auf. Das Verfahren kann dieser Unbeständigkeit der erhaltenen Produkte wegen kaum praktische Anwendung finden.

In sehr einfacher Weise versucht Meffert[3]) das Gerinnen des Holzöls zu verhüten. Es sollte „kurze Zeit über die Polymerisationstemperatur hinaus erhitzt und dabei für seine Bewegung Sorge getragen werden". Es ist anzunehmen, daß auf diese Weise der Zweck nur in seltenen Fällen erreicht wird.

Schumann[4]) hat diesen Vorschlag nachgeprüft und bestätigt gefunden, daß Holzöl durch 15 Minuten langes Erhitzen auf 350° seine Gerinnungsfähigkeit verliert; man kann es nachher längere Zeit auf 280° erhitzen, ohne daß es erstarrt. Schumann weist aber darauf hin, daß in Wirklichkeit ein Erhitzen über die Polymerisationstemperatur gar nicht möglich sei; das „überhitzte Öl" sei zwar nicht erstarrt, aber trotzdem polymerisiert. Dies bewies die Analyse derartig überhitzter Öle, welche Säurenzahlen ergab von 12,5 bis 16,1, Verseifungszahlen von 187—194, Jodzahlen von 80,0—84,6 und Gehalte an Unverseifbarem von 8,2—11,9 Proz. Etwa 75 Proz. des überhitzten Öles waren in Petroläther unlöslich und der unlösliche Anteil ergab die Säurezahl Null, die Verseifungszahl 190,1, die Jodzahl 85,8, das Molekulargewicht 1692 und 1730 mit Benzol, 1752 und 1814 mit Naphtalin als Lösungsmittel. Somit entsteht auch bei 350° das dimolekulare Eläostearinsäuretriglyzerid. Daß es nicht gerinnt, schreibt Schumann den gleichzeitig gebildeten Zersetzungsprodukten zu. Wenn er dem überhitzten Öl 25 Proz. rohes Holzöl zumischte, so gelatinierte das Gemisch in normaler Weise. Auffallend ist die starke Säurebildung bei dieser Überhitzung, während bei niedrigeren Temperaturen die Säurezahl des Holzöls zurückgeht; außerdem

1) Bürstenbinder, Farben-Ztg. 1917/18, **23**, 243. — 2) S. H. Cohn, D. R. P. Nr. 257601. — 3) Meffert, D. R. P. Nr. 211405. — 4) Schumann, Journ. ind. eng. chem. 1915, **7**, 571; ebenda 1916, **8**, 5.

fällt die Bildung von Unverseifbarem auf, die vor Schumann noch niemand beobachtet hatte.

Schließlich ist noch ein Verfahren zu erwähnen, welches bis heute noch nicht patentiert ist. Nach diesem soll das Holzöl ohne Zusatz in geschlossenen, dünnwandigen Kesseln schnell über die Polymerisationstemperatur hinaus erhitzt werden. Krumbhaar bemerkt dazu, daß man wohl kleine Mengen Holzöl in engen Röhren schnell über 300° erhitzen kann, ohne daß Gelatinierung eintritt, daß aber bei größeren Ölmengen die Gerinnung unvermeidlich ist. Sie beginnt am Boden und wenn trotzdem weiter geheizt wird, brennt die Gallerte an. Auch unter Druck und Luftabschluß sei das Verfahren praktisch unmöglich.

Dasselbe gilt für ein anderes Verfahren, bei welchem das Holzöl in schnellem Strome durch ein Röhrensystem fließen und dabei an einer Stelle auf mehr als 300° erhitzt werden soll. Auch dieses Verfahren scheiterte an der Unmöglichkeit, eine brauchbare Apparatur zu konstruieren.

Krumbhaar kommt so zu dem Schluß, daß die Lacktechnik durch alle oben beschriebenen Methoden und Verfahren eine Bereicherung nicht erfahren hat, sondern nach wie vor auf die alte Arbeitsweise — Erhitzen des Holzöls mit Harz und Leinöl — angewiesen ist.

Im Gegensatz zu allen diesen Versuchen, das Gerinnen des Holzöls zu verhindern, geht Kronstein[1]) den umgekehrten Weg, indem er statt das Gerinnen zu unterbinden, diese Eigenschaft des Holzöls nutzbar zu machen versucht. Er läßt dem Holzöl diese Fähigkeit und benutzt sie, indem er Gegenstände mit dem Öl imprägniert, welche er dann auf bestimmte Temperaturen erhitzt und auf diese Weise wasserundurchlässig macht, bzw. mit Überzügen versieht, welche alkali- und säurebeständig sind. Für diese Verwendungsart des Holzöls ist das Kronsteinsche Verfahren nicht ohne Bedeutung.

Über verschiedene polymerisierbare fette Öle.

Dasjenige Öl, mit welchem der Ausdruck Polymerisation aufs engste verknüpft ist, ist das chinesische Holzöl, wie aus Vorhergehendem zur Genüge hervorgeht. Des Holzöl ist es, welches in vieler Beziehung erst die Anregung zur Durchforschung dieses Prozesses gegeben hat.

Es wurde aber auch bereits dargetan, daß sich außerdem noch viele andere Öle polymerisieren lassen. Diese Eigenschaften besitzen sämtliche trocknenden Öle, aber auch die als schwachtrocknend und nichttrocknend bezeichneten haben unter gewissen Voraussetzungen und Bedingungen die Fähigkeit, beim Erhitzen zu gerinnen, z. B. dann, wenn man vorher einen gewissen Prozentsatz des Öles abdestilliert, d. h. wenn man, um mit Kronstein zu reden, die nichtpolymerisationsfähigen Glyzerinester, nach der Ansicht anderer Forscher die freien Fettsäuren, entfernt.

Die Art und Weise, wie die verschiedenen Öle sich polymerisieren lassen und wie der Vorgang verläuft, ist nicht immer die gleiche. Während sich das Holzöl durch die Geschwindigkeit und Plötzlichkeit, mit welcher die Polymerisation eintritt, auszeichnet, tritt beim Rizinusöl besonders die ganz andere Art der Gelatine in Erscheinung. Diese Verschiedenheit in der Art

---

1) Kronstein, D. R. P. Nr. 170780; Brit. Pat. Nr. 24224; D. R. P. Anm. K. 14845; D. R. P. Nr. 101838 und D. R. P. Nr. 124427.

des Polymerisationsvorganges veranlaßt Lewkowitsch[1]) zu der Angabe: „Typische, polymerisierte Öle erhält man aus 1. Leinöl, 2. Tungöl (Holzöl), 3. Saffloröl, 4. Rizinusöl." Ihm erscheint das Verhalten dieser vier Öle so sehr verschieden, daß er jedes für sich betrachtet.

Daß diese Öle sich so verschieden verhalten, ist eigentlich nicht verwunderlich, ist doch auch ihre Zusammensetzung eine grundverschiedene. Während das Leinöl zum größten Teil aus Linol- und Linolensäure besteht, enthält das Holzöl diese beiden Säuren gar nicht, statt dessen aber Eläostearinsäure zu etwa 80 Proz.; im Saffloröl hat man Stearin-, Palmitin-, Öl und Linolensäure nachgewiesen und das Rizinusöl besteht zu mehr als 80 Proz. aus dem Triglyzerid der Rizinusölsäure[2]), welche zum Unterschiede der in den anderen genannten Ölen enthaltenen Fettsäuren eine Oxysäure ist.

Während die Polymerisationsfähigkeit des Holzöls mehr noch als die des Leinöls, besonders praktisches Interesse hat, ist dies beim Rizinusöl erheblich weniger der Fall, und beim Saffloröl und den meisten anderen polymerisierbaren Ölen kommt diesem Vorgang bis heute fast nur theoretische Bedeutung zu.

Nach einer Mitteilung[3]) soll das Afridiwachs, auch Roghan genannt, aus polymerisiertem Safloröl bestehen. Wird nämlich Safloröl einige Stunden auf etwa 300° erhitzt, so entweicht sehr viel Akrolein. Füllt man das so behandelte Öl in Gefäße mit etwas Wasser, so soll es darin schnell zu einer Gallerte erstarren, die dann das sog. Afridiwachs bildet.

Das polymerisierte Rizinusöl hat man verschiedentlich zu verwenden versucht. So soll man in der Linoleumindustrie verwendbare Massen dadurch erhalten[4]), daß man oxydiertes Rizinusöl in Gegenwart von Kondensationsmitteln und Phenolen mit Formaldehyd behandelt. Irgendwelche Bedeutung in der Lack- und Firnisindustrie hat das Rizinusöl nicht erlangt.

Fritz[5]) hat systematische Versuche unternommen, um das Rizinusöl als Ersatz für Leinöl verwendbar zu machen, d. h. es zum Trocknen zu bringen. Er fand, daß das Öl, wenn man es solange auf 300° erhitzt, bis etwa 10 Proz. abdestilliert sind, die gewünschte Eigenschaft bekommt, und zwar auffallenderweise ohne wesentliche Veränderung der Jodzahl. Die mit dem Rizinusöl vorgehende Veränderung hält Fritz für eine Kondensation, hervorgerufen durch Abspaltung der Fettsäuren des Öles und Verbindung derselben mit den vorhandenen Hydroxylgruppen zu Estern. Dieses Kondensationsprodukt des Rizinusöls ließ sich mit Sauerstoffüberträgern glatt in sein Oxyn überführen, und mit diesem erhielt Fritz durch Verschmelzen mit Kolophonium und Kauri-Kopal sehr guten Linoleumcement, wie mit Linoxyn. Der Chemischen Fabrik Dr. H. Nördlinger ist unter der Nr. 131964 (1901) ein Patent erteilt worden, das gleichfalls die Verdickung und Trocknung des Rizinusöls zum Gegenstand hat.

Übrigens hat Fritz[6]) Rizinusöl durch Erwärmen mit der 0,75—0,8fachen Menge Eläostearinsäure verestert. Bei 180—200° geht diese Veresterung in 2—3 Std. glatt vor sich. Die so erhaltenen Ester sind nach Zusatz von Sikkativen gut als Firnis zu gebrauchen, da sie eine außerordentlich gute Trockenfähigkeit besitzen.

---

1) Lewkowitsch, Öle, Fette und Wachse, 1905, II. Bd. 560ff. — 2) Vgl. ds. Hdb. Bd I. 73—78; Bd. III. 338. — 3) Chem. Umschau 1919, **26**, 144. — 4) D. R. P. Nr. 252703, 253517, 253518. — 5) Fritz, Chem. Umschau 1920, **27**, 62ff. — 6) Fritz, Farbenztg. 1923/24, **29**, 1210.

Dagegen hat man besonders in neuerer Zeit versucht, das Sojabohnenöl an Stelle von Lein- oder Holzöl zu verwenden. Meister[1]) behauptet, daß sich das Sojabohnenöl leicht polymerisieren läßt, jedoch bei längerem Erhitzen auf 250° eine rotbraune Farbe annimmt.

Taverne[2]) fand, daß das Molekulargewicht des Sojaöls, wenn es unter Ausschluß der Luft auf 150° erhitzt wurde, dauernd konstant blieb. Erhitzte er es dagegen 10 Tage auf 300°, so stieg das Molekulargewicht auf etwa 1200, während die Jodzahl auf 63,4 fiel. Bei Zusatz von 1 Proz. weitoxydiertem Sojaöl zu dem rohen Öl und Erhitzen auf 300° wurde die Masse schon nach 7 Tagen fest. Taverne glaubt daher, daß beim Festwerden trocknender Öle neben der Oxydation die Polymerisation oder Kondensation von großer Bedeutung ist.

Fritz[3]) teilt mit, daß man Sojabohnenöl bereits mit gutem Erfolg zur Linoleumfabrikation verwendet hat, ebenso Maisöl und Nigeröl; letzteres soll am leichtesten Sauerstoff aufnehmen. Das Maisöl[4]) hat man verschiedentlich zur Firnisbereitung heranzuziehen versucht, bisher aber ohne praktischen Erfolg. Andés fand, daß es beim Erhitzen mit Trockenstoffen völlig gelatinierte.

Über die Polymerisation des Perillaöls berichtet Meister[5]), daß es diese Fähigkeit in demselben Maße besitzt wie Leinöl. Bei gleicher Kochdauer und gleicher Behandlungsweise werden bei beiden Ölen annähernd die gleichen Resultate erzielt. Das Perillaöl läßt sich sehr gut eindicken und wird dabei nicht schmierig. Die daraus hergestellten Dicköle eignen sich sowohl zu Buchdruck- und Lithographiefirnissen, als auch zur Lackfabrikation. Meister glaubt, daß das Perillaöl das Leinöl verdrängen würde, wenn es in genügender Menge und zu entsprechend billigem Preise auf den Markt käme[6]).

Ein anderes Öl, bei welchem man einen dem plötzlichen Gerinnen des chinesischen Holzöls ganz ähnlichen Vorgang beobachtet hat, ist das Öl von *Dipterocarpus crispalatus*. Lefeuvre[7]) teilt darüber folgendes mit: Beim Erhitzen bis 100° wird das Öl flüssig, dann stößt es Dämpfe aus, die stärker werden, je höher die Temperatur steigt. Bei 122—125° wird es stark braun und verliert den grünlichen Reflex, während sich ein gelatinöser Niederschlag bildet. Erhitzt man weiter bis 130 oder 135° und läßt erkalten, so findet man das Öl vollständig koaguliert. Über 135° entwickeln sich immer mehr Dämpfe und das Öl bleibt bis zu 260° koaguliert. Dann wird es wieder flüssig und beginnt zu sieden, doch läßt es sich schwer destillieren, da es stark stößt.

Das Javaolivenöl oder Stinkbaumöl (vgl. ds. Hdb. Bd. II. S. 54ff.) wurde von Wedemeyer[8]) untersucht, welcher die Tatsache fand, das das Öl — ganz gleich ob alt oder frisch gepreßt — beim Erhitzen auf 240—245° unter starker Wärmeentwicklung in einen kirschgummiähnlichen Körper übergeht. Die Selbsterhitzung kann bei größeren Mengen des Öles so weit gehen, daß es sich selbst entzündet oder verkohlt. Dieses Verhalten des Javaolivenöls dürfte wahrscheinlich auf Polymerisation beruhen.

Fokin[9]) berichtet über Versuche, die er mit Baumöl vorgenommen hat.

1) Meister, Farben-Ztg. 1909/10, **15**, 1486; ebenda 1910/11, **16**, 2797. — 2) Taverne, Inaug.-Diss. d. Techn. Hochschule Delfft 1913; Ztschr. für angew. Chem. 1915, **28**, I, 250 — 3) Fritz, Chem. Rev. 1913, **20**, 62. — 4) Vgl. Chem. Rev. 1903, **10**, 199. — 5) Meister, Farben-Ztg. 1910/11, **16**, 266. — 6) Während des Druckes erschien eine weitere Arbeit über polymerisiertes Perillaöl von Bauer u. Hugel (Chem. Umschau 1925, **32**, 13, auf die hiermit hingewiesen sei. — 7) Lefeuvre, Chem. Rev. 1901, **8**, 72. — 8) Wedemeyer, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1906, **12**, 210. — 9) Fokin, Ztschr. f. angew. Chem. 1909, **22**, 1492.

Er fand, daß bei Abwesenheit von Sikkativen eine Polymerisation erst beim Erwärmen auf 180° eintritt; jedoch scheint die Neigung zur Polymerisation bei Gegenwart von Sikkativen zu steigen. Ein mit Hilfe von Kobalttrockenstoffen bereiteter Firnis aus Baumöl trocknete in dünner Schicht auf Glas aufgetragen ziemlich schnell ein, allerdings unter vorübergehendem Mattwerden. Letzteres führt Fokin unbedingt auf Polymerisation zurück und glaubt, daß beim Trocknen des Baumöls zwei Prozesse gleichzeitig nebeneinander herlaufen, nämlich Oxydation und Polymerisation.

Ein Öl, welches ähnliches Verhalten wie das Holzöl zeigt, ist das Stechapfelöl (vgl. ds. Hdb. Bd. II. S. 210), doch kommt diesem bis heute keine praktische Bedeutung zu.

Stadnikoff, Generosow und Iwanowsky[1]) fanden, daß sich das Sonnenblumenöl leicht polymerisieren läßt, besonders bei Zusatz von Naphtensäuren. Ihrer Ansicht nach sind hauptsächlich die Glyzeride der 2 und 3 Doppelbindungen enthaltenden Säuren (also der Linol- und Linolensäure) die Träger der Polymerisation.

Schließlich sei noch ein Fall von Polymerisation erwähnt, der zwar nicht die fetten Öle betrifft, aber vielleicht doch nicht ohne Bedeutung ist zur Gewinnung linoxynartiger Körper. Stern[2]) erhielt beim Destillieren von Kumaronharz unter vermindertem Druck zwischen 150° und 240° hellgelbe bis goldgelbe Öle, die hauptsächlich aus Kumaron, Parakumaron, Inden, Hydrinden und wenig Phenol bestehen. Dieses, von Stern „Kumaronöl" genannte Gemisch läßt sich nun mit Katalysatoren (Zinkchlorid) wieder polymerisieren und erhält durch Einverleiben löslicher Sikkative alle Eigenschaften eines trocknenden Öles. Stern glaubt, daß sich aus dem Kumaronöl linoxynartige Körper gewinnen lassen werden, da es bereits bei Zusatz von 5 Proz. harzsaurem Bleimangan und 6 stündigem Blasen bei 50° ein firnisartiges Öl liefert.

---

1) Stadnikoff, Generosow u. Iwanowsky, Zeitschr. f. angew. Chem. 1925, **38**, 71.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1919, **32**, 246, ref. Chem. Umschau 1919, **26**, 132.

Die Herstellung und Verwendung oxydierter und polymerisierter fetter Öle.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz.

Wie aus dem vorher Gesagten zur Genüge hervorgeht, ist der Vorgang der Polymerisation meistens sehr eng mit dem der Oxydation verknüpft, so daß beide Prozesse oft nicht zu trennen sind und in vielen Fällen noch heute unter den maßgebenden Forschern Meinungsverschiedenheiten bestehen über den Anteil, welcher der Polymerisation[1]) oder der Oxydation bei diesem oder jenem Vorgange zuzuschreiben ist. Diese Verquickung beider Vorgänge und die Ähnlichkeit in ihrer Wirkung bringt es mit sich, daß die mit Hilfe beider Prozesse dargestellten Produkte vielfach in ähnlicher oder sogar in gleicher Weise verarbeitet werden. Aus diesem Grunde mußte eine Unterteilung der Arbeitsweisen in solche, die sich der Oxydation bedienen, und andere, welche auf Polymerisation beruhen, unterbleiben und eine Besprechung erfolgen, wie sie im technischen Sinne eine möglichst zweckmäßige Aneinanderreihung der zu erwähnenden Ölerzeugnisse erforderte. Bei dieser Art der Schilderung der Ölverarbeitungsmethoden ist der jedesmalige Anteil, welcher der Oxydation oder der Polymerisation bei der Herstellung der technischen Erzeugnisse zukommt, naturgemäß sehr wechselnd. Die Aufeinanderfolge der verschiedenen Industrien wurde so gewählt, daß mit den einfacheren begonnen wurde, an welche sich dann die umständliche Arbeit erfordernden anschlossen. Sie wurden somit in folgender Reihenfolge abgehandelt: Firnis, Standöl, Lack, Malerfarben, Druckfarben, Schmieröle, Imprägnierstoffe (Hartpapierwaren usw.), wasserdichte Stoffe, Wachstuch, Linoleum und Linkrusta.

1. Firnisse.

Firnis ist ein in seiner Trockenkraft und meistens gleichzeitig in seiner Dickflüssigkeit verändertes trocknendes Öl, als welches meistens Leinöl Verwendung findet. Die Veränderung der Trockenkraft besteht gewöhnlich in einer Beschleunigung, so daß das Durchtrocknen in 24 Stunden oder häufig in noch kürzerer Zeit erreicht wird, was durch Zusatz von Sikkativen mit oder ohne Wärmebehandlung, durch Einblasen von Luft unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht usw., durch Ozonisierung usf. erzielt wird. Andererseits ist Standöl ein durch mehrstündiges Erhitzen von trocknenden Ölen (hauptsächlich von Leinöl) auf hohe Temperatur gewonnener Firnis

---

[1]) Das Stattfinden von Polymerisation wird neuerdings von H. Wolff (Ztschr. f. angew. Chem. 1924, 37, 729) angezweifelt und durch kolloidchemische Vorgänge erklärt. Vgl. die beiden vorhergehenden Kapitel.

(z. B. Buchdruckerfirnis), also ein besonders in seiner Dickflüssigkeit verändertes Öl, dessen Trockenkraft aber wesentlich verringert ist. Die Bezeichnung Firnis erstreckt sich nicht auf Harz- und Harz-Öllösungen, welche als Lacke zu benennen sind. Jedenfalls ist über das, was man unter Leinölfirnis zu verstehen habe, ein heftiger Streit entbrannt, der bis heute noch nicht endgültig geschlichtet ist, da sich die verschiedenen Meinungen nicht auf eine allseitig anerkannte Formel bringen ließen.

M. Weger[1]) gibt folgende Erklärung: „Firnis (Ölfirnis, „gekochtes Öl", d. i. hocherhitztes Öl, boiled oil, huile cuite) nennt man ein mit sauerstoffübertragenden Schwermetallverbindungen (Sikkativen) behandeltes, trocknendes Öl, dessen Trockenvermögen so erhöht ist, daß es, in dünner Schicht auf eine undurchlässige Unterlage gestrichen, bei gewöhnlicher Temperatur in weniger als 24 Stunden, im allgemeinen in etwa 12 Stunden, zu einem festen, elastischen Häutchen eintrocknet." H. Wolff und Ch. Dorn sagen[2]): Unter Leinölfirnissen versteht man bekanntlich Leinöl, dem man Metalle, namentlich Blei, Mangan oder auch Kobalt, einverleibt hat, die, katalytisch wirkend, die Trockenzeit des Leinöls wesentlich herabsetzen. Das Subkomitee der Technischen Versuchsanstalt in Wien[3]) empfiehlt folgende Fassung: Firnisse sind durch Autoxydation oder Polymerisation, zumeist unter Zusatz von Trockenstoffen (Sikkativen) mehr oder minder verdickte trocknende Öle. Zum Schluß möge noch die Erläuterung, welche sich in der Farbenzeitung[4]) als für die Berliner Handelskammer maßgebend verzeichnet findet, mitgeteilt werden: Leinölfirnis (reiner Leinölfirnis) ist Leinöl, dem durch Zusatz von Trockenstoff die dem Leinölfirnis eigene schnelle Trockenkraft gegeben ist. Leinölfirnis darf nicht mehr als 2 Proz. Trockenstoff, bei Verwendung harzsaurer Verbindungen nicht mehr als 5 Proz. Trockenstoff enthalten. Bei leinölsauren Metalloxyden und ähnlichen Präparaten ist ausschließlich der Gehalt an Metalloxyd maßgebend und als Höchstgrenze für diesen 2 Proz. anzusehen.

Firnis dient zum Überziehen von Gegenständen, um solche gegen Witterungseinflüsse widerstandsfähiger zu machen, um ihre Haltbarkeit dadurch zu vergrößern und ihnen ferner ein schöneres Aussehen zu verleihen. Der Firnis wird sowohl für sich allein als auch mit Farben verrieben als Anstrichmittel verwendet.

Der größte Wert wird bei einem Firnis auf die Schnelligkeit gelegt, mit der ein damit hergestellter Anstrich trocken wird. Die diesbezüglichen Anforderungen sind naturgemäß recht verschieden. Länger als 24 Stunden soll aber das Trocknen keinesfalls in Anspruch nehmen. Die kürzeste Trockenzeit dürfte wohl etwa 4 Stunden betragen. Gewöhnlich wird ein Trocknen über Nacht gewünscht. Man streicht abends an und fordert, die betreffenden Gegenstände am Morgen wieder in Benutzung nehmen zu können. Allzu beschleunigtes Trocknen ist jedoch keinesfalls sehr empfehlenswert, da es die Haltbarkeit ungünstig beeinflußt. Ein Firnisüberzug dürfte um so dauerhafter sein, je milder die Eingriffe waren, welche bei der Firnisbereitung angewendet wurden. Die beim Kochen notwendige Hitze wirkt infolge Herbeiführung von Polymerisation dagegen nicht schädlich. Es kommt für die Beurteilung der Güte eines Firnisses also seine Trockenzeit, die zwar vielfach von ausschlaggebender Bedeutung sein

---

1) Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chemie **5**, 544. — 2) Chem. Ztg. 1921, **45**, 1086. — 3) Farbenztg. 1914/15, **20**, 74, 986. — 4) Farbenztg. 1919/20, **25**, 673 u. 1913/14, **9**, 185, 317.

wird, nicht allein in Betracht, sondern die Haltbarkeit der durch die Sauerstoffaufnahme aus der Luft gebildeten festen Haut ist dabei mitzuberücksichtigen. Außerdem muß der Anstrich fest haften, sich beanspruchen lassen und genügend Widerstandsfähigkeit zeigen, um sich nicht abzureiben. Auch ein Nachkleben, was von den unangenehmsten Folgen wäre, darf nicht vorkommen. Für manche Zwecke darf beim Trocknen der Überzug aber nicht so hart werden, daß er beim Biegen reißt oder gar abspringt. Ausreichende Elastizität muß also gleichfalls vorhanden sein. Häufig wird eine möglichst helle Farbe des Firnisses gewünscht, der überdies klar zu sein hat und beim Anreiben mit Farben keine Verdickungen geben darf. Da sich alle die genannten Forderungen durch Verwendung von Leinöl verwirklichen lassen, ist die Wertschätzung des Leinöls, welches so leicht von keinem anderen Öle erreicht wird, verständlich.

Mit größerem oder geringerem Erfolge hat man auch andere Öle zur Firnisbereitung herangezogen. Es wären davon zu nennen das Perillaöl, das Hanföl, das Nigeröl, das Kautschuksamenöl, das Sojabohnenöl, das Traubenkernöl, das Sonnenblumenöl usw. Das chinesische Holzöl nimmt eine Ausnahmestellung ein und wird für sich zu Firnis gekocht selten verarbeitet. Von tierischen Ölen ist das Menhadenöl für Zwecke mit nicht allzu hohen Ansprüchen in Verwendung.

Die Kennzahlen der Firnisse hängen von der Art ihrer Erzeugung ab. Je stärker dabei das Leinöl erhitzt und sonst verändert wurde, desto mehr werden die Kennzahlen der Firnisse von denen des Leinöls abweichen. Im allgemeinen stehen sie aber den bei Leinöl beobachteten Zahlen recht nahe. H. Wolff[1]) gibt die Dichte bei 15° zu etwa 0,932—0,940—0,950, das Brechungsvermögen bei 15° zu etwa 1,483—1,485 und bei Resinatfirnissen zu 1,486, die Säurezahl zu höchstens 12 und die Verseifungszahl zu etwa 185—195 an. Die Hexabromidzahl sinkt durch das Erhitzen, ebenso die Jodzahl. A. Eibner und H. Muggenthaler[2]) fanden bei der Untersuchung von 10 Firnissen noch Hexabromidzahlen von 39,74—46,67. Als unterste Grenze für die Jodzahlen reiner Leinölfirnisse ist bei Fahrion[3]) 130—163 nach der Literatur angegeben.

Die Firnisse können nun nach der Art ihrer Herstellung unterschieden werden. So spricht W. Lippert[4]) von Oxydfirnissen, Linolatfirnissen und Resinatfirnissen. Lipperts Einteilung wären noch die sikkativfreien Firnisse anzureihen, welche darin fehlen. Weiter wären die Firnisse nach den in ihnen enthaltenen Trockenstoffen[5]) zu unterteilen. Als solche kommen für die Praxis nur jene in Betracht, welche Blei, Mangan, Kobalt oder Gemische davon enthalten. Besondere Wertschätzung genießt eine Mischung aus Blei und Mangan, die verhältnismäßig billig ist, ihrer trefflichen Wirkung wegen, während für ganz helle Firnisse das leider ziemlich teuere Kobalt zu wählen ist. Unter Oxydfirnissen werden nach Lippert solche verstanden, bei denen Metalloxyde, also Glätte, Mennige, Braunstein, Manganoxydhydrat, Manganoxydulhydrat, Kobaltoxyd usw. so lange mit Leinöl erhitzt werden, bis infolge von Verseifung ihre Auflösung erfolgt ist. Obwohl hierbei trotz der teilweise anzuwendenden hohen Temperaturen der Siedepunkt des Leinöls keineswegs erreicht wird, spricht man doch vom Kochen des Firnisses. Wahrscheinlich ist diese den Tatsachen nicht

---

1) Die Harze, Kunstharze, Firnisse u. Lacke 1921, S. 74. — 2) Farbenztg. 1912/13, **18**, 524. — 3) Die Chemie d. trockn. Öle, S. 241. — 4) Chem. Ztg. 1897, **21**, 775. — 5) M. Bottler, Die Trockenmittel 1915.

gerecht werdende Bezeichnung davon herzuleiten, daß man das durch Erwärmen des Öles auf 130—135° oder das beim Eintragen der Metalloxyde eintretende Aufschäumen, welches durch die im Öl, im Oxyd schon vorhandene Feuchtigkeit oder durch spätere Wasserabspaltung hervorgerufen wird, als Kochen aufgefaßt hat. Daher tragen die Oxydfirnisse also zugleich den Namen gekochte Firnisse. Die Bleioxyde lösen sich schon bei Wärmegraden von 180°, dagegen verlangen die Oxyde des Mangans und Kobalts dazu höhere Temperaturen bis über 250°. Durch dieses sogenannte Kochen erlangen die Firnisse zwar entsprechende Konsistenz, gute Streichfähigkeit und die gewünschte Trockenkraft, aber die starke Hitze färbt sie, namentlich da man sie eine Reihe von Stunden aufrecht erhalten mußte, auch dunkel, was man gern vermieden hätte. Bei näherem Zusehen erkannte man, daß sich durch das Auflösen der Metalloxyde im heißen Öle nichts weiter als deren Linolate bilden. Wollte man nun helle Firnisse erzeugen, so hatte man eben weiter nichts zu tun, als die vorher gesondert hergestellten leinölsauren Metalloxyde dem Leinöl einzuverleiben, was sich bei ganz niederen Wärmegraden bereits ermöglichen läßt. So entstanden die Linolatfirnisse, welche wie die gleich zu behandelnden Resinatfirnisse außer der ersehnten hellen Farbe noch den Vorteil großer Brennstoffersparnis mit sich brachten. Da sich die Resinate, welche sich in einfacher Weise durch Zusammenschmelzen mit den betreffenden Oxyden oder durch Fällen von harzsaurem Natron mit löslichen Blei-, Mangan- oder Kobaltsalzen bereiten lassen, durch besondere Wohlfeilheit auszeichnen, hat ihre Verwendung außerordentlichen Anklang gefunden. Ähnlich wie bei den Linolaten erwärmt man das Leinöl auf 80—120—150°, setzt die gewählten Resinate hinzu und rührt gehörig um, bis die Auflösung vollzogen ist. Die Firnisse klären sich schnell und sind gleich verwendungsfähig. Während bei Oxydfirnissen bis 2 Proz. an Metalloxyden, namentlich an Bleiglätte oder Mennige genommen werden, wobei man jedoch bei Mangan mit 0,5—1 Proz. Braunstein und bei Kobalt mit 0,5—0,3 Proz. Kobaltoxyd auskommt, setzt man an Linolaten und Resinaten gewöhnlich 3—5 Proz. hinzu und erzielt damit eine vollständig ausreichende Trockenkraft des Firnisses. Der Metallgehalt von Handelssikkativen wurde mehrfach untersucht. W. Fahrion[1]) berechnete auf Grund einer Verseifungszahl des Leinöls von 190, einer Säurezahl der Leinölsäure von 198 und einer solchen des Kolophoniums von 170 den möglichen Metallgehalt von Linolaten und Resinaten

bei	leinölsaurem	Manganoxydul	zu	etwa	8,9	Proz.	Mn,
„	„	Manganoxyd	„	„	6,1	„	„
„	harzsaurem	Manganoxydul	„	„	7,7	„	„
„	„	Manganoxyd	„	„	5,3	„	„
„	leinölsaurem	Blei	„	„	26,9	„	„
„	harzsaurem	„	„	„	24,0	„	„

Die Chemie der Harztrockner und der anderen Metallresinate hat M. Ragg[2]) eingehender klarzulegen versucht und durch seine Arbeit das Bestehen basischer Verbindungen bewiesen. Amsel[3]) analysierte verschiedene Resinate und stellte den Metallgehalt wie folgt fest:

1) Chemie d. trockn. Öle, S. 193. — 2) Farbenztg. 1913/14, **19**, 309ff. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1896, **9**, 429.

Harzsaures	Mangan geschmolzen	4,12	Proz. Mn,	
"	" gefällt	10,30	" "	
"	Bleimangan I	8,00	" Pb	+ 2,30 Proz. Mn,
"	" II	7,00	" "	+ 5,23 " "
"	Blei geschmolzen	20,40	" "	
"	" gefällt	25,70	" "	
"	Blei I	28,10	" "	
"	" II	11,10	" "	
"	" III	28,20	" "	

Wie in neuerer Zeit in der Farbenzeitung[1]) berichtet wird, wurden dagegen in geschmolzenem Manganresinat 2—5 Proz. Mangan, in Bleiresinat 3—6 Proz. Blei und in Kobaltresinat 3—4 Proz. Kobalt gefunden. Weger[2]) gibt folgende Befunde bekannt: Bei harzsaurem gefälltem Manganoxydul 6,7 Proz. Mn, bei harzsaurem geschmolzenem Manganoxydul 2,5—4,5 Proz. Mn, bei harzsaurem Bleimangan 8,9 Proz. Pb und 1,5—2 Proz. Mn, bei leinölsaurem Mangan 9—9,5 Proz. Mn.

Meister[3]) machte diesbezüglich folgende Feststellungen: Geschmolzenes Manganresinat enthält 2,5—3 Proz. Mn, geschmolzenes harzsaures Bleimangan weist 1,5 Proz. Mn und 9—10 Proz. Pb auf, gefälltes Manganresinat gibt 5,7—6,5 Proz. Mn und gefälltes Bleiresinat 20—23 Proz. Pb. Nach H. Wolff[4]) entfaltet Firnis seine größte Wirksamkeit bei einem Metallgehalt von 0,25 Proz. bei Mangan, von etwa 0,6 Proz. beim Blei, von 0,5 Proz. Pb + 0,1 Proz. Mn beim Bleimangan und von etwa 0,1 Proz. beim Kobalt. Bei dem vielgebrauchten Bleimanganresinat findet sich häufig ein gewisser Kalkgehalt, da z. B. Kolophonium mit 6—8 Proz. Glätte, 4 bis 5 Proz. Manganoxydhydrat und 1—3 Proz. Kalkhydrat zu Sikkativ verschmolzen wird. Der Kalk soll die Sikkativbildung erleichtern und nach Meinung anderer beim Trocknen mitwirken. Eine Analyse, die F. Ulzer[5]) mitteilt, ergab in einem derartigen Sikkativ 8,84 Proz. Pb, 2,19 Proz. Mn und 0,86 Proz. Ca.

Selbstverständlich ist mit den genannten Sikkativen, welche freilich diejenigen sind, die am häufigsten zur Anwendung gelangen, die Anzahl der Stoffe nicht erschöpft, die benutzt werden. Da ist weiter der Bleizucker und das borsaure Mangan zu erwähnen, aber auch salpeter- und oxalsaures Mangan, Kobaltazetat, holzöl- und perillasaures Mangan und Blei und andere Verbindungen haben in die Praxis Eingang gefunden.

Über die Güte von Uxydfirnissen im Vergleich zu den Linolat- und Resinatfirnissen herrscht eine erhebliche Meinungsverschiedenheit, welche sich bislang nicht ausgleichen ließ. Man war nämlich der Ansicht, daß die Oxydfirnisse, die durch Kochen gewonnen worden sind, den kalt bereiteten Linolat- und Resinatfirnissen in bezug auf Haltbarkeit überlegen seien.

Dazu ist wohl zu bemerken, daß die Oxydfirnisse wenigstens infolge der längere Zeit aufrechterhaltenen hohen Temperatur teilweise polymerisiert sind und deshalb etwas größere Elastizität aufweisen könnten als die bei niederen Wärmegraden erzeugten Resinat- und Linolatfirnisse. Naturgemäß ließe sich der genannte Unterschied bei diesen letzteren durch Zusatz von Standöl oder durch ähnliche Maßnahmen wettmachen. Meistens sucht man die außerdem mangelnde Dickflüssigkeit durch Oxydation mit

1) Farbenztg. 1920/21, **26**, 1314. — 2) Chem. Rev. 1898, **5**, 4. — 3) Farbenztg. 1906/07, **12**, 1614. — 4) Die Harze, Kunstharze, Firnisse u. Lacke S. 70. — 5) Chem. Rev. 1903, **10**, 278.

Luftsauerstoff zu beseitigen. Das Blasen der Firnisse wird bereits seit langer Zeit geübt. So oxydierte schon 1861 F. Puls[1]) Öle mittelst Durchleitens von Sauerstoff, und J. Fordred[2]) verdickte und bleichte Leinöl mit Luft. W. A. Dale[3]) gedachte sogar Öle für Lackzwecke auf den Siedepunkt zu erhitzen und sodann Luft durchzuleiten. Einer Mitteilung Fahrions[4]) zufolge kam in den 80er Jahren von England aus geblasenes Leinöl in den Handel. Natürlich beschränkte sich das Oxydieren nicht auf die rohen Öle, sondern namentlich nach Einführung der löslichen Sikkative bürgerte[5]) sich das Blasen der Firnisse ziemlich ein. Man wählte dazu Temperaturen von 120—150° und ließ die Luft während einiger Stunden einwirken. Außer dem schnelleren Antrocknen sollte dadurch auch eine entsprechende Aufhellung des Firnisses erreicht werden. Wie begreiflich hat man sich bemüht, Firnisse zu erzeugen, welche keine Trockenstoffe wie Blei, Mangan, Kobalt usf. enthalten, also von den Übelständen, die hiermit verknüpft sind, frei sind und trotzdem gleich gute Wirkungen in bezug auf Trockenfähigkeit, Dauerhaftigkeit, Widerstandsfähigkeit und Elastizität aufweisen.

Außer den Verfärbungen, der Nachdunklung usw., welchen sikkativhaltige Firnisse leicht unterworfen sind, ist das Auftreten von Trübungen eine recht unangenehme Zugabe bei der Fabrikation, zumal diese unerwünschte Erscheinung schon zahllose Streitigkeiten zwischen Käufer und Verkäufer hervorgerufen hat. Häufig pflegt sich bald nach der Herstellung des Firnisses eine Ausscheidung einzustellen, die recht voluminös ist, daher einen großen Teil der Flüssigkeit einnimmt, einen großen Schaden vortäuscht und sich nur ziemlich langsam absetzt. Selbstverständlich soll hier allein von sorgfältig und ordnungsgemäß erzeugten Firnissen gesprochen werden, während solche, die etwa einen übermäßigen Sikkativzusatz erhalten haben oder sonst fehlerhaft bereitet worden sind, außer Betracht bleiben müssen. Es geben nun nicht nur Firnisse, welche durch Auflösen der Oxyde des Bleis und Mangans in Leinöl gewonnen sind, Ausscheidungen, sondern auch solche, die durch Einverleiben der Linolate, Resinate usw. der genannten Metalle entstanden sind. Die Firnistrübungen sind schon öfter Gegenstand von Untersuchungen gewesen, doch ist es bislang nicht ganz gelungen, die hier statthabenden Vorgänge so klarzustellen, daß man sie völlig beherrschen könnte. Man muß also bei der Fabrikation darauf gefaßt sein, unvermutet auf diese wenig angenehme Erscheinung zu stoßen. Wie von verschiedenen Forschern ermittelt wurde, dürfte die Hauptursache dazu in dem Verhalten des Bleis zu suchen sein. So machte Meister[6]) darauf aufmerksam, daß sich im Firnis aus dem Bleiresinat eine gewisse Menge von unlöslichem palmitinsaurem Blei bilde, wozu besonders die Einwirkung von Licht beitragen soll. Ähnliches berichtet F. Wilhelmi[7]), welcher noch den Lufteinfluß erwähnt und es unentschieden sein läßt, ob palmitin- oder stearinsaures Blei entsteht. Entsprechende Beobachtungen wurden in Linoleumfabriken gemacht, wo sich unter günstigen Umständen in den Vorratsgefäßen für Firnis große Mengen weißer, gänseschmalzartiger und noch ölhaltiger Bleisalze der festen Fettsäuren des Leinöls absetzen. Einen gleichen Befund machte R. S. Morrell[8]), der in dem sich nach dem Erhitzen von Leinöl mit Bleioxyd bildenden Niederschlag ziemliche Mengen von Stearinsäure nachweisen konnte. In ein-

1) Engl. Pat. Nr. 2917/1861. — 2) Engl. Pat. Nr. 3082/1861. — 3) Engl. Pat. Nr. 3340/1871. — 4) Chemie der trocknenden Öle S. 212. — 5) Ebenda S. 213. — 6) Farbenztg. 1908/09, **14**, 732. — 7) Chem. Ztg. 1911, **35**, 28. — 8) Chem. Ztg. 1914, **38**, 358.

gehendster Weise hat sich jedoch H. Wolff[1]) mit der in Rede stehenden Frage befaßt. Die Ursachen der Firnisträbungen können, wie er dabei feststellt, recht verschiedenartige sein. Er kommt zu dem Schluß, daß Verbindungen des Bleis mit Oxysäuren des Leinöls und des Harzes, die durch Luft- und Feuchtigkeitszutritt entstanden sind, für die Trübungen verantwortlich zu machen sind. Später hat auch Wolff[2]) stearinsaures Blei als Trübungsbestandteil aufgefunden und hielt einen Austausch der Säurereste des Fettsäureglyzerins und des Bleiresinats für wahrscheinlich, indem sich ein Glyzerid mit zwei Molen Fettsäure und einem Mol Harzsäure bildet, eine Umesterung, die später noch erörtert wird. Einer Beobachtung Lipperts[3]) entsprechend, glaubte Wolff bestätigen zu können, daß der Schleimgehalt des Leinöls eine Rolle spielt. Entschleimtes Leinöl soll mehr zur Bildung von Trübungen neigen als nicht entschleimtes. Nach ihm findet keine Entschleimung statt, wenn beim Erhitzen des Öles kräftig gerührt wird. Derartig behandeltes, also noch schleimhaltiges Öl verhält sich dann trotzdem gegen Bleisikkativ wie ein entschleimtes Öl, wozu der kolloide Zustand des Öles die Erklärung liefert. Der im Öl befindliche Schleim wirkt als Schutzkolloid, vermag dies aber nicht mehr zu tun, wenn durch das Rühren sein Dispersionsgrad geändert ist.

Zusatz von $^3/_4$—1 Proz. Kolophonium zum Firnis[4]) soll übrigens das Ausfallen eines Niederschlages verhindern oder eine vorhandene Trübung beseitigen, was leider selten zutreffen dürfte. Die Meinungen über die Wirkungen freier Säuren sind freilich sowieso geteilt, da andererseits[5]) wieder empfohlen wird, auf Abwesenheit von freien Harz- und Fettsäuren zu sehen. Trockenpräparate, in denen die Säuren vollständig abgebunden sind, sollen keine Ausscheidungen verursachen. Eine Bestätigung für diese Angabe dürfte wohl schwierig zu erbringen sein. L. v. Kreybig[6]) stellt übrigens die Behauptung auf, beim Kochen von Firnis könne sich Bleiglyzerat bilden, was dann Trübungen nach sich ziehe. Da in fast allen Fällen das Blei als Übeltäter entlarvt worden ist, liegt der Gedanke nahe, dieses Metall zum größten Teile oder ganz auszuschalten und Mischungen von Mangan mit anderen Metallen zu suchen, welche die gleichen Trockenwirkungen wie Mangan-Bleisikkativ aufweisen, aber keinen Satz bilden. Meister[7]) hat derartige Wege mit seinen Mangan-Zink-Kobalt- und Mangan-Zink-Kalziummischungen schon angedeutet.

Bei Benutzung sikkativfreier Firnisse hätte man also mit den gerügten Übelständen nicht zu kämpfen. Von diesen Gesichtspunkten sind daher die Bestrebungen, die Metallverbindungen als Beschleuniger des Trockenprozesses zu vermeiden und solche durch öleigene nach A. Eibner[8]) zu ersetzen, zu beurteilen. Der Grund dafür, daß sich die sikkativfreien Firnisse bisher so wenig eingebürgert und nicht die Aufmerksamkeit, die sie verdienen, gefunden haben, liegt teils an den höheren Kosten, die mit ihrer Erzeugung verbunden sind, teils auch daran, daß sie nicht mit der notwendigen Geschwindigkeit durchtrocknen. Außerdem sind sie fast alle durchgehends stark voroxydiert, was in vielen Fällen für ihre Verwendung hinderlich ist. Wenn das Verfahren von St. Lewiak[9]) das halten könnte, was

1) Farbenztg. 1911/12, **17**, 2740 u. 1912/13, **18**, 2587. — 2) Farbenztg. 1921/22, **27**, 26 u. Chemikerztg. 1921, **45**, 1086. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1913, **26**, 366. — 4) Farbenztg. 1911/12, **17**, 1903. — 5) Ebenda 1911/12, **17**, 1660. — 6) Ebenda 1911/12, **17**, 1767. — 7) Chem. Rev. 1910, **17**, 77. — 8) Farbenztg. 1920/21, **26**, 2397—2403. — 9) D. R. P. Nr. 154091.

man sich davon verspricht, so wäre es wahrlich vorbildlich, da das Leinöl dabei in schonendster Weise, was eben nur zum Vorteil dienen kann, behandelt wird. Mit einem zweckentsprechend gebauten Rührwerk wird Luft mit dem Öl bei etwa 100° innigst vermischt und so in günstigster Weise zur Einwirkung gebracht. Zahlreich sind die Vorschläge, welche der Verwendung von Ozon das Wort reden und mit diesem Mittel glänzende Erfolge erzielen wollen. Bereits im Jahre 1859 oxydierte D. Campbell[1]) unter gleichzeitiger Belichtung mit Sonnenstrahlen und Durchleiten von Sauerstoff, Luft, ozonisierter Luft usf. Fette und Öle. Von H. Pfanne[2]) wird ein Elektrofirnis hergestellt, indem Leinöl nach Vermischung mit verdünnter Schwefelsäure mit einem wirksamen Rührwerk durchgearbeitet und dabei der Einwirkung elektrischer Ströme ausgesetzt wird, wobei Ozon entstehen soll, das dem Firnis erhöhte Trockenkraft verleihen soll. Nach W. J. Engledue[3]) genügt sogar, wie Fahrion[4]) erwähnt, eine etwa dreistündige Behandlung von Leinöl mit ozonisierter Luft, um ihm die Eigenschaften eines guten Firnisses aufzudrücken. Schrader und Dumke[5]) berichten Ähnliches. Mit elektrischen Büschelentladungen bei Spannungen von 50—100000 Volt, die durch das Leinöl schlagen, wird dieses durch das dabei auftretende Ozon von der Firma Fr. Gruner[6]) in brauchbaren Firnis umgewandelt. Die Société anonyme Electricité et Ozone[7]) leitet die Luft behufs Ozonisierung durch die Elektrode und dann ins Leinöl. Durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht z. B. mittelst der Uviollampe werden, wie A. Genthe[8]) zeigen konnte, beim Behandeln von Leinöl mit Luftsauerstoff unter Oberflächenentwicklung reichlich Peroxyde gebildet, welche stark firnisbildend wirken.

Bisher hat man geglaubt, daß beim Erhitzen von Leinöl, abgesehen von minder wichtigen Umsetzungen (Kondensationen usw.), allein Polymerisation stattfände. Inzwischen sind jedoch manche Tatsachen bekannt geworden, die auf weitere andersartige Vorgänge hindeuten. Es scheint, als ob sich durch die Wärmewirkung allein oder unter gleichzeitiger Tätigkeit katalytischer Einflüsse die Fettsäurereste umordnen, indem sie sich vom Glyzerin abspalten und dann in abweichender Anordnung, als sie im Leinöl vorhanden waren, wieder daran binden. Da man auf diese Vorgänge erst aufmerksam geworden ist, konnten sie noch nicht gründlich erforscht werden, doch ist trotzdem ein Hinweis darauf am Platze. F. Fritz[9]) weist zuerst auf eine Entmischung der im Leinöl enthaltenen Glyzeride hin. Bei der Linoxyngewinnung nach dem Tücherverfahren sollen hauptsächlich Glyzeride mit stark ungesättigten Fettsäuren antrocknen, diejenigen mit gesättigten Fettsäuren und Ölsäure aber von den Geweben ablaufen. Dies wäre bei Vorhandensein von gemischten Glyzeriden kaum möglich. Nachdem S. Morrell[10]) die Austauschbarkeit der Säurereste behauptet hatte, schlossen Ingle und Woodmansey[11]) aus ihren Untersuchungen des Linoxyns, daß ein Austausch der Säureradikale unter den verschiedenen gemischten Glyzeriden stattfinden müsse. Sie fanden nämlich die festen trocknen und unlöslichen Teile des Linoxyns vorwiegend aus den Glyzeriden der Linolen- und Linolsäure bestehend. Beim Eintrocknen können sich diese

1) Engl. Pat. Nr. 1867/1859. — 2) D. R. P. Nr. 125139. — 3) Journ. soc. chem. ind. **17**, 1101. — 4) Chemie d. trockn. Öle S. 213. — 5) Ebenda. — 6) D. R. P. Nr. 268647. — 7) D. R. P. Nr. 273935. — 8) D. R. P. Nr. 195663. — 9) Chem. Rev. 1911, **18**, 249. — 10) Farbenztg. 1914/15, **20**, 800. — 11) Journ. soc. chem. ind. **38**, 101.

Umsetzungen nicht vollzogen haben, wohl aber beim Firniskochen[1]). Die letzte Arbeit Emil Fischers[2]) bringt Aufklärungen über den Austausch des Säureradikals zwischen Estergruppen, und Ad. Grün[3]) erörtert die Umesterung in ihren Beziehungen zur Konstitution der Fette. Die Ansichten H. Wolffs[4]) über Verschiebungen von Fettsäuren wurden bei Besprechung der Firnistrübungen schon mitgeteilt.

Zur Firnisbereitung verwendet man große, bis 4000 kg fassende geschweißte oder genietete schmiedeeiserne Kocher, die gewöhnlich zur Ableitung der übelriechenden Dämpfe mit einer Haube nebst zugehörigem Dunstableitungsrohr überdeckt und häufig mit einem Rührwerk ausgerüstet sind. Die Heizung der Kessel kann mittelst direkter Feuerung durch Kohle, Holz, Gas oder durch indirekte Erhitzung durch Dampf oder überhitztes Wasser stattfinden. Die unmittelbare Feuerung gestattet die Erreichung jeglicher Temperaturen, während man bei Dampf an eine Grenze, die vom Druck und der jeweiligen Überhitzung des Dampfes abhängt, gebunden ist. 170—180° lassen sich aber auf diese Weise immer leicht erreichen. Man muß bei der Erwärmung durch Dampf aber Kocher mit Doppelwänden oder aber solche mit Heizschlangen benutzen. Mit überhitztem Wasser gelangt man zu Hitzegraden bis gegen 350°, welche für alle hier in Betracht kommenden Zwecke hinreichend sind.

Die älteste Arbeitsweise, welche die meiste Verbreitung erlangt hat, besteht in der Anwendung der direkten Feuerung. In der Fig. 15 links mit b bezeichnet ist eine derartige Kocheinrichtung dargestellt. Man trennt behufs größerer Sicherheit gegen den Ausbruch von Feuer, welches beim Überkochen von Öl entstehen könnte, zweckmäßig den Raum, in dem sich die Feuerstätte befindet, durch eine Mauer vom Kochraum. Außerdem pflegt man den Kessel mit einer Rinne zu umgeben, welche durch ein Rohr mit einem tiefer gelegenen und am besten in der Erde eingegrabenen Behälter in Verbindung steht, in welchen etwa übersteigendes Öl gefahrlos ohne Verluste zu bedingen ablaufen kann. Über offenen Kesseln wird sicherheitshalber ein Deckel angebracht, der beim Herablassen den Kessel vollständig abschließt und so etwa in Brand geratenes Öl zum Verlöschen bringt. Weder Flamme noch Feuerzüge dürfen zu dicht an oder gar über die Füllungslinie des Ölkessels reichen, weil damit Anbrennen und Dunkelfärbung des Firnisses unweigerlich verbunden wäre. Vor der Beheizung durch feste Brennstoffe hat eine solche mit Gas gewisse Vorzüge, die in jederzeitiger Betriebsbereitschaft, in großer Sauberkeit, da Qualmen und Verrußen der Kessel bei entsprechender Aufmerksamkeit wegfällt, in leichter Regelungsmöglichkeit und damit in sicherer Leitung des Kochprozesses bestehen. Dagegen ist man bei unvorsichtigem Umgehen mit Gas trotz Zündflämmchen nicht ganz gegen Explosionen gesichert. Noch größere Vorteile und besonders Ersparnisse an Heizstoff gewährt die Preßluftgasheizung[5]). Sehr schön, aber leider reichlich teuer, was die Beschaffungskosten anbetrifft, sind die Heißwasseranlagen nach Frederking. In die Wandungen der zu beheizenden Kessel, Abb. 8, sind verschweißte Röhren eingegossen, durch die mittelst einer Zirkulationspumpe das im Ofen auf etwa 400° erhitzte Wasser gedrückt wird, um dann zur Feuerstelle zurückzukehren und den Kreislauf neuerlich durchzumachen. Da nicht mit Dampf gearbeitet wird und deshalb der zur Wasserverdampfung nötige Wärmeaufwand in Fort-

1) Farbenztg. 1913/14, **29**, 229. — 2) Ber. 1920, **53**, 1621, 1634. — 3) Ebenda 1921, **54**, 290. — 4) Chem. Ztg. 1921, **45**, 1088. — 5) Farbenztg. 1918/19, **24**, 1909 u. 1919/20, **25**, 719.

fall kommt, ist der Betrieb billiger als bei Dampfanlagen. Überdies fließt das Wasser in heißem Zustande zur Feuerung zurück und hat nur die verbrauchte Wärme erneut aufzunehmen. Zwar haben die Rohre Drücke von 200 und mehr Atm. auszuhalten, doch liegt in diesem Umstande keine Gefahr, da ein Bersten der Rohrleitung, die ja überhaupt nur einen an sich unbedeutenden Wasservorrat enthält, keine anderen Folgen als ein Entweichen von Dampf aus dem Riß nach sich zieht. Um dem Reißen vorzubeugen, werden die Heißwasserrohre vor ihrer Verwendung außerdem einer Druckprobe auf 800 Atm. unterworfen. Der Kessel, der mit Aluminium- oder Kupferbekleidung innen versehen werden kann, ist mit einem Tor-

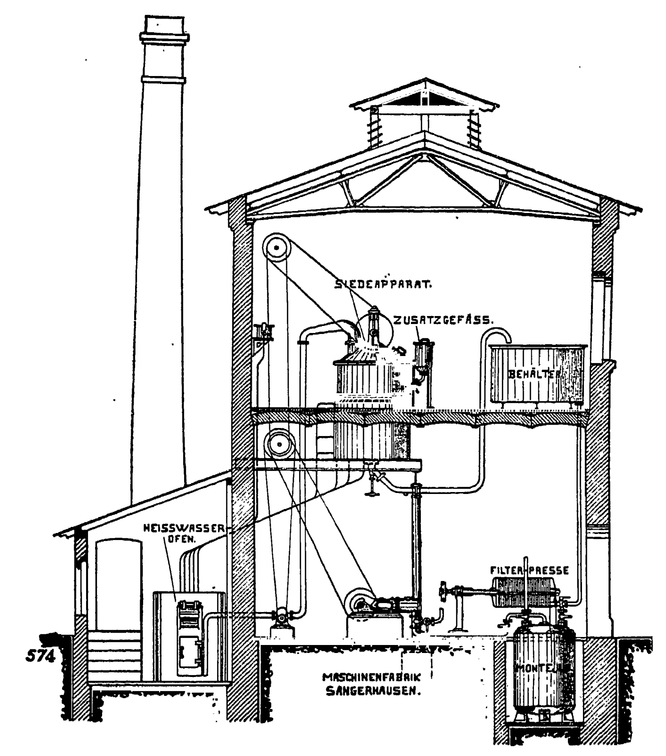


Abb. 8. Heißwasserschmelz- und Firniskochanlage der Maschinenfabrik Sangerhausen.

pedorührer ausgerüstet und mit einer Absaugevorrichtung für die sich entwickelnden Dämpfe ausgestattet. Der fertige Firnis kann in einen Behälter zum Abkühlen abgelassen, durch eine Filterpresse zur Beseitigung von Ausscheidungen filtriert werden usf.

Um Firnis zu kochen, läßt man den Kessel gegen $^2/_3$—$^3/_4$ seiner Fassungskraft mit rohem, möglichst klarem Leinöl füllen und steigert die Temperatur langsam, damit bei Anwesenheit größerer Mengen Feuchtigkeit, die bei etwa 135^0 entweicht, kein Überschäumen statthaben kann. Dann fügt man vorsichtig nach und nach, was besonders beim Eintragen von Metalloxyden am Platze ist, die gewählten Sikkative hinzu, erhitzt unter tüchtigem Durchrühren solange weiter, bis diese sich vollständig gelöst haben und läßt langsam abkühlen. Will man Firnis von größerer Dick-

flüssigkeit haben, so erwärmt man so lange, bis die gewünschte Konsistenz zustande gekommen ist, oder erzielt das gleiche Ergebnis durch Einblasen von Luft.

2. Standöl.

Standöl wird durch Erhitzen von Leinöl auf 300—320° erhalten. Es ist ein hauptsächlich in seiner Dickflüssigkeit verändertes Öl, dessen Trockenkraft gegenüber der des rohen Leinöls vermindert ist. Ein Teil der Doppelbindungen ist durch Polymerisation verschwunden, was sich in der gesunkenen Jodzahl und am Nullwerden der Hexabromidzahl kundtut. S. Morrell[1]) konnte bei 28—60stündigem Erhitzen von Leinöl in Kohlensäure Molekulargewichte von 1686—1704 feststellen. Die ferner eingetretenen Veränderungen sind aus der folgenden Tabelle 17 zu ersehen, die von Krumbhaar und Coffey herrührt.

Tab. 17. Veränderungen der Kennzahlen des Leinöls beim Kochen von Standöl.

Temperaturhöhe Grad	Erhitzungsdauer Stunden	Säurezahl	Verseifungszahl	Viskosität bei 25°	Jodzahl	Brechungsvermögen bei 25°	Spezif. Gewicht bei 25°	
—	—	1,1	194,5	1,00	175,0	1,479	0,924	Leinöl Krumbhaar.
200	20	2,6	193,9	1,13	168,7	1,480	0,926	
200	40	3,4	194,8	1,35	160,1	1,482	0,929	
260	15	5,8	192,0	2,25	145,6	1,486	0,933	
260	30	7,4	191,1	7,96	108,0	1,489	0,946	
300	10	17,8	193,1	115,00	120,4	1,492	0,961	
300	20	40,0	191,2	—	76,3	1,496	0,970	
				bei 20°			bei 20°	
—	—	6,4	189,0	1,00	189,1	—	0,9310	Leinöl Coffey.
250—260	7	10,4	188,2	2,26	176,7	—	0,9480	
250—260	13,5	11,4	188,3	3,52	152,1	—	0,9634	
250—260	21	12,6	188,7	4,07	142,0	—	0,9714	
250—260	28	14,6	189,0	17,50	125,2	—	0,9723	
250—260	35	15,0	189,0	34,40	116,4	—	0,9810	
250—260	42	15,0	188,8	49,90	107,0	—	0,9875	

Je länger das Erhitzen andauert, um so größere Mengen an Standölbestandteilen werden in Azeton unlöslich. S. Coffey[2]) erhitzte Leinöl unter Luftabschluß auf 250—260° und fand nach 7 und nach 14 Stunden noch kein Azetonunlösliches, nach 21 Stunden hinterblieben 5 Proz., nach 28 Stunden 25 Proz. und nach 42 Stunden 50 Proz. an Öl zurück, welches sich nicht in Azeton löste. Für das azetonunlösliche Öl bestimmte Morrell Molekulargewichte von 1788—2517, während das Gelöste Zahlen von 904—975 ergab. Leinöl läßt sich lange Zeit auf hohe Temperaturen erwärmen, ohne zu gerinnen; so hielt P. Slansky[3]) Leinöl in Kohlensäure 114 Stunden auf 280—300°, ohne daß Gelatinierung eingetreten wäre. Nach Krumbhaar[4]) ist dies dem hindernden Einfluß der während des Verdickungsprozesses sich bildenden vielen freien Säure zuzuschreiben. Andererseits ereignet es sich aber auch, daß Leinöl beim Kochen plötzlich fest wird. So wird ein solcher Fall[5]) in der Farbenzeitung erwähnt, der sich

1) Farbenztg. 1914/15, **20**, 799. — 2) Journ. soc. chem. ind. **40**, 19. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1921, **34**, 201. — 4) Chem. Ztg. 1916, **40**, 938. — 5) Farbenztg. 1921/22, **27**, 1443.

bei der Herstellung von lithographischem Firnis ereignete. Die Temperatur war dabei wenig über 300° gestiegen und, trotzdem das Feuer bereits eine halbe Stunde entfernt worden war, trat plötzlich unter Selbsterwärmung auf 310° Festwerden des Öles ein.

Standöl soll vor etwa 100 Jahren von Holland aus in Verwendung gekommen sein. Es trocknet mit Hochglanz auf, bleibt außerordentlich geschmeidig und widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse. Es dient mit Farbstoffen, namentlich mit Zinkweiß, angerieben und entsprechend verdünnt zur Herstellung von Emaillelacken und weiter als elastischmachendes Zusatzmittel für Kopallacke. Man gewinnt Standöl durch 8—15stündiges Erhitzen von Leinöl auf 300—320°. Wenn man mit der Temperatur auf 270° gelangt ist, erfolgt eine beträchtliche Aufhellung des Farbtones des Öles, da der darin enthaltene Farbstoff bei diesem Wärmegrad zerstört wird. Um nicht mit dem Brechen des Öles und den infolgedessen ausgeschiedenen Schleimmassen zu kämpfen zu haben, verwendet man in den meisten Fällen bereits entschleimtes, also bestes Lackleinöl. Die Stärke des Standöles hängt natürlich von der Kochdauer, dann aber ebenfalls stark von der Herkunft des Leinöles ab, da gewisse Sorten sich leichter, andere wieder sich schwieriger verdicken lassen. Sehr wichtig ist die Farbe des Standöles. Will man möglichst helle Töne erzielen, dann muß man sehr vorsichtig zu Werke gehen und peinlichst dafür sorgen, daß der Luftsauerstoff während der Kochzeit ausgeschlossen bleibt, da sich das heiße Öl in Berührung damit sehr bald durch Oxydation dunkel färbt. Dann hat man darauf zu achten, daß die verdampften Ölbestandteile nicht wieder in den Kessel zurück gelangen. Auch das Material des Kochers ist nicht ohne Einfluß, doch kann man hier leicht Abhilfe schaffen, indem man das ohne Einwirkung bleibende Aluminium dazu wählt. Die anderen Forderungen haben aber eine ganze Anzahl von Vorschlägen gezeitigt, die ihren Niederschlag in der Patentliteratur gefunden haben.

W. Leppert, M. Rogovin und A. Rudling[1]) erklären das Verfahren, in den möglichst gut geschlossenen Kessel Kohlensäure einzuleiten und dadurch die sich entwickelnden Dämpfe fortzuschaffen, für unzureichend und wollen durch Erhitzen des Leinöles in der Luftleere bei entsprechender Kondensation der durch ein Abzugsrohr entweichenden Dünste zu bedeutend besseren Ergebnissen gelangen.

Damit die beim Standölkochen abdestillierten Teile nicht wieder in das Gefäß ins Öl zurücktropfen können und es trotz besten Luftabschlusses dunkel zu färben vermögen, bringt J. Schmitz[2]) im Kessel saugfähige Stoffe, wie Filz usw., an, welche die kondensierten Bestandteile festhalten. Dazu wird am zweckmäßigsten ein durchlöcherter Zwischenboden, welcher mit Filz abgedeckt ist, in einiger Entfernung über dem Ölspiegel angebracht.

A. Genthe[3]), welcher zuerst einen Schwimmer aus Aluminium beim Kochen auf dem Öle für nützlich hielt, weil gleichzeitig mit dem Fernhalten der Luft keine verlustbringende Verdampfung des Öles stattfinden könne, ersann dann[4]) eine besondere Kesselform, indem er den oberen Teil des Kochers weiter als den unteren mit Öl gefüllten machte und ihn zugleich tiefer als den Rand des letzteren reichen ließ. Hierdurch bildete sich eine rings um den Kessel laufende Rinne, die mit einem Ablaufrohr versehen ist und in welche die durch besondere darüber angebrachte Kühl-

1) D. R. P. Nr. 181193. — 2) D. R. P. N. 215349. — 3) D. R. P. Nr. 215548. — 4) D. R. P. Nr. 222666.

rippen sich schnell verdichtenden Öldämpfe abfließen und das Standöl somit nicht schädlich beeinflussen können.

In vollständig gefülltem Gefäß, das mit einer mit Leinöl beschickten Vorlage in Verbindung steht, arbeiten Court und Baur, G. m. b. H.[1]). Beim Erwärmen dehnt sich das Öl aus, und sein Überschuß kann in die Vorlage entweichen, ohne daß die Luft Zugang hätte.

Ferner haben H. und W. Baur[2]) eine Vorrichtung erdacht, die aus mehreren Gefäßen besteht und mit dem Gegenstromprinzip arbeitet. Sie benutzen rohes, nicht entschleimtes Öl, da sich die ausfallenden Schleimflocken im ersten Gefäß nach ihren Angaben schon absetzen und beim weiteren Eindicken keine Störungen mehr verursachen.

Das freilich ganz anders geartete Verfahren von A. de Hemptinne[3]), der durch Behandlung von Ölen mit elektrischen Glimmentladungen im Vakuum Polymerisation und Dickflüssigkeit erzielen will, mag an dieser Stelle seine Erwähnung finden.

Außer Leinöl werden mitunter noch andere Öle, wie Hanföl, Sonnenblumenöl usw. zu Standöl verkocht. Bemerkenswert ist eine Beobachtung von E. Klinger[4]), daß beim Standölkochen aus spanischem Traubenkernöl bei 300° nach 2 Stunden Gelatinieren eintrat.

Ein Anstand, über den bei der Verarbeitung von Standöl öfter geklagt wird, ist das Eindicken beim Anreiben mit Farben, namentlich mit Zinkweiß. Hierbei spielt nicht allein das Eingehen von Verbindungen der im Öl enthaltenen Säuren mit den Metalloxyden eine Rolle, sondern es ist der kolloide Zustand des Öles dabei stark zu berücksichtigen. Das hochpolymerisierte feste Öl befindet sich in dem weniger polymerisierten flüssigen Teile in Lösung und kann ausflocken, wenn eine Störung im Löslichkeitsverhältnis eintritt, was durch Beimischen von Farben, von Verdünnungsmitteln vorkommen kann, wodurch ein Dickwerden des Farbölgemisches verständlich wird. Besonders H. Wolff hat sich bemüht, hier Aufklärung zu schaffen.

3. Öllacke.

Öllacke oder fette Lacke sind Auflösungen von Harzkörpern in trocknenden Ölen unter Zusatz von Verdünnungsmitteln. Um die Auflösung im Öl bewirken zu können, müssen die Harzkörper meistenteils vorher geschmolzen werden. Als Harze dienen Kopale, Bernstein, Kolophonium, Dammar, Kumaronharz usf. Von den trocknenden Ölen kommt hauptsächlich Leinöl in Gestalt von Lackleinöl sowohl als solches als auch zu Firnis und Standöl verkocht in Frage, dann aber auch das chinesische Holzöl. Von den Verdünnungsmitteln sind die Terpentinölersatzmittel, wie namentlich Benzol, Benzin, Solventnaphtha, Tetralin anzuführen, während das teuere Terpentinöl, das Kienöl, das Sangajol usw. gegenwärtig nur für besondere Fälle und wertvollere Lacke verarbeitet wird.

Die Lacke haben den Zweck, Gegenstände mit einer widerstandsfähigen Schutzschicht zu versehen und ihnen dabei gleichzeitig ein gefälliges Aussehen zu verleihen. Dies wird, wenn man von Mattlacken absieht, durch

1) D. R. P. Nr. 279140. — 2) D. R. P. Nr. 349101. — 3) D. R. P. Nr. 251591. — 4) Farbenztg. 1920/21, **26**, 6.

den beim Auftrocknen des Lackes entstehenden Hochglanz erreicht. Das Festwerden des Lackanstriches erfolgt durch Verdunsten des Lösungsmittels, durch Sauerstoffaufnahme des trocknenden Öles und dadurch hervorgerufenes Erhärten des Ölharzgemisches.

Man kann die Lacke erstens einmal nach ihrem Verwendungszweck, dann aber wieder auch nach der Art ihrer Herstellung unterscheiden. Im ersten Falle spricht man von Außenlacken, die für im Freien befindliche Gegenstände, für Kutschen, Eisenbahnwagen, Lokomotiven, Boote, Schilder, Gartenmöbel usw. benutzt werden und von Innenlacken, welche zum Lackieren von Gegenständen, die nicht den Einflüssen der Witterung ausgesetzt sind, wie Fußböden, Möbeln, Maschinen, Heizkörper usf. in Verwendung stehen. Außer einer Zwischenstufe für die beiden eben genannten Zwecke, also Lacke zugleich für Innen- und Außenanstrich, hat man überdies Lacke für Ofentrocknung zu erwähnen. Im zweiten Falle, wo man die Herstellungsweise als Unterscheidungsmittel zugrunde legt, redet man von Sansibarkopal-, von Kaurikopal-, Kongokopal- usw., von Bernstein-, von Kolophoniumlack. Je nach dem Mengenverhältnis von Kopal und Öl kennt man fette, halbfette und magere Lacke. F. Seeligmann und E. Zieke[1]) halten folgende Einteilung für nützlich:

A. Kopallacke, die harte Kopale enthalten. Die Kopale zeigen beim Schmelzen einen Destillationsverlust von 10 Proz. und ermöglichen die Ölzugabe bei 340—385°.

B. Kopalöllacke, welche aus mittelharten Kopalen, die beim Schmelzen einen Destillationsverlust von 10—25 Proz. aufweisen und den Ölzusatz bei 320—340° gestatten, erzeugt werden.

C. Kopalöllacke aus weichen Kopalsorten.

D. Kolophoniumöllacke.

E. Dammarlacke.

Das Mengenverhältnis zwischen Kopal und Öl und die Endfarbe des Lackes gibt dann bei Seeligmann und Zieke ein Mittel zu weiterer Unterteilung ab. Dies ist aus der Zusammenstellung ersichtlich, in die der außerdem jedesmal notwendige Trockenstoff und das erforderliche Verdünnungsmittel nicht mit aufgenommen ist. Helle Sude bekommen die Bezeichnung α, dunkle dagegen β.

Bezeichnung	A_1	A_2	A_3	A_4	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Kopal	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Öl	8	10	15	15	5	7,5	10	12,5	15	5	7,5	10	12,5	15
Dicköl	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

So bedeutet beispielsweise die Bezeichnung $A_3\beta$ einen dunklen Lack aus einem harten Kopal vom Ausschmelzpunkt 340—385°, der aus 10 Kopal, 15 Leinöl, Trockenstoff und Verdünnungsmittel besteht. Durch Mischen dieser verschiedenen Typen werden die notwendigen Zwischensorten gewonnen.

1) Handbuch der Lack- und Firnisindustrie 1910, S. 518. In der nach Abschluß des Vorstehenden erschienenen 3. Auflage des Handbuches ist das Einteilungsprinzip, weil nicht allumfassend, wieder fallen gelassen worden.

Da man häufig die Härte der Kopale in Beziehung zur Güte der daraus erzeugten Lacke setzt, sei eine Einteilung von Bottler, in der die Kopale ihrer Härte nach geordnet sind, hier eingefügt. Man glaubt, aus den härtesten Kopalen müßten die widerstandsfähigsten Lacke entstehen, was freilich z. B. im Hinblick auf die Güte der viel fabrizierten Kauri- und Kongokopallacke, die doch aus minder harten Kopalen erschmolzen sind, wenig zutreffend sein dürfte.

Kopal	Härte
1. Sansibarkopal	hart.
2. Lindikopal (harte Sorte)	
3. Roter Angolakopal	
4. Kieselkopal von Sierra Leone	
5. Sierra Leonekopal (älterer)	
6. Gelber Benguelakopal	
7. Weißer Benguelakopal	
8. Kamerunkopal	
9. Kongokopal	
10. Manilakopal	mittelhart.
11. Weißer Angolakopal	
12. Kaurikopal	
13. Sierra Leonekopal	weich.
14. Hymenaeakopal	

Behufs Herstellung der Kopalöllacke müssen die Kopale in bezug auf Färbung zuerst sortiert und von den Unreinlichkeiten befreit werden. Sodann sind sie entsprechend zu zerkleinern. Am besten geschieht dies mit Brechwalzwerken, doch sind für kleinere Leistungen Kopalzwickzangen im Gebrauch. Auch das Zerschlagen mit einem Hammer ist in kleineren Siedereien noch vielfach üblich. Der Kopal wird zweckmäßig in Stücke von etwa 3 cm Größe zerbrochen, die durch Siebe von den entstandenen kleinen Splittern und dem Staube getrennt werden. Die Kopalstücke werden in die Schmelztöpfe in solcher Menge eingeschüttet, daß sich nach dem Schmelzen der Flüssigkeitsspiegel des dünnflüssigen Kopals oberhalb der vom Feuer bestrichenen Linie befindet, weil sonst Dunkelfärbung der Schmelze unvermeidlich wäre. Oben über die eingefüllten, möglichst gleichgroßen gröberen Kopalstücke kann man die Splitter und den Staub geben, wenn man nicht auf Erzielung hellster Lacke Gewicht legt und für die pulverigen Kopalteilchen keine bessere anderweitige Verwendung hat. Wollte man das Kopalpulver zuerst in den Kessel schichten, so liefe man Gefahr, daß der Sud dunkel ausfiele, weil die kleinen Teilchen natürlich viel schneller schmelzen als die großen Brocken und somit in flüssigem Zustande auch viel länger der Einwirkung der Hitze ausgesetzt wären. Als Heizungsmittel wählt man am vorteilhaftesten Koks, von dem man gleich eine solche Menge unter das Schmelzgefäß bringt, daß sie möglichst, ohne Nachlegen zu erfordern, zur vollständigen Durchführung der Schmelze hinreicht. Hüttenkoks ist für den vorliegenden Zweck besonders empfehlenswert. Bald nach dem Aufsetzen des Kessels auf das Feuer entweichen Dämpfe, die sich anfangs als Wasserdämpfe, dann aber als leicht entzündliche überdestillierende organische Flüssigkeiten — Kopalöl — und Gase erweisen und deshalb sorgfältig vor jeglicher Berührung mit offenem Feuer behütet werden müssen. Den Verlauf des Schmelzflusses, der ziemlich flott vor sich gehen muß, überwacht man durch Umrühren mit einem Metallspatel, wobei

man leicht erkennen kann, ob noch feste oder zähe Teile vorhanden sind. Ist dies nicht mehr der Fall, sondern fließt nach dem Zusammensinken des Schaumes die Schmelze klar und leicht vom Spatel, dann ist der Schmelzprozeß, da der Kopal ausgeschmolzen ist, beendet und mit dem Zusatz von Öl kann begonnen werden. Das Erkennen und richtige Erfassen dieses Punktes, den man Ausschmelzpunkt benannt hat, ist von größter Tragweite, da bei vorzeitigem Zugießen des Leinöles fladenartige Ausscheidungen von Harzkörpern auftreten, die sich durch erneutes und weiteres Erhitzen nicht wieder in Lösung bringen lassen, so daß der Sud verdorben ist. Bei der wechselnden Beschaffenheit der Kopale wird man unter Berücksichtigung sämtlicher in Frage kommender Faktoren durch Probeschmelzen an kleinen Mengen ein Urteil über die zur Verarbeitung vorliegende Partie zu gewinnen suchen und dann den Schmelzfluß im großen dementsprechend leiten. Das Leinöl, welches zum Fertigmachen des Lackes dient, darf nicht mit einem Male in den geschmolzenen Kopal gegossen werden, sondern nur absatzweise und muß außerdem recht heiß, etwa auf 200° vorgewärmt, benutzt werden. Nach jeder Zugabe erhitzt man die Lackmasse wieder auf 300° und überzeugt sich jedesmal, ob das Öl gut aufgenommen wurde und nicht etwa Trübungen hervorgerufen hat. Das gewählte Verdünnungsmittel, wie Terpentinöl, Tetralin, Lackbenzin usf. setzt man erst nach genügender Abkühlung hinzu, damit man nicht durch Verdampfen oder gar Überschäumen zu erhebliche Verluste erleidet. Ganz ohne Einbuße an Verdünnungsmittel wird man freilich nicht fortkommen, da die Lackmasse immerhin so heiß bleiben muß, daß ein Verdünnen noch durchführbar ist. Zur Erzielung eines genügend schnellen Auftrocknens werden dem Lacke entsprechende Trockenmittel einverleibt, falls der zum Versetzen der Kopalschmelze genommene Firnis keine oder nicht genügende Trockenstoffe enthielt. Dabei kann man in zweierlei Weise vorgehen. Es lassen sich die Trockenmittel der Kopalölmischung auf dem Feuer einverleiben, was des leichten Dunkelwerdens des Lackes wegen jedoch wenig ratsam ist, während andererseits beim vorherigen Lösen der Sikkative in den für den Lack verwendeten Lösungsmitteln und bei Zugabe in dieser Form ähnliche Befürchtungen nicht zu hegen sind. Zum Klären der Lacke nimmt man eine Filtration z. B. mittelst Filterpressen vor oder, wo dies der dickflüssigen Beschaffenheit oder anderer Gründe wegen nicht angängig ist, begnügt man sich mit kürzerem oder längerem Absitzenlassen, wobei sich Trübungen, Ausscheidungen und Schmutzstoffe zu Boden senken.

Eine wertvolle neuere Errungenschaft stellen Lacke aus Kunstkopalen dar, von denen besonders die Albertole von den Chemischen Fabriken Dr. Kurt Albert, G. m. b. H., in Biebrich hervorzuheben sind. Die Albertole werden nach den Deutschen Reichspatenten Nr. 254511, 269659, 281938, 289968 usf. durch Vereinigung von Kolophonium oder anderen Naturharzen mit Phenolaldehydharzen erzeugt und sind veredelte Harze mit ganz bemerkenswerten Eigenschaften. Sie sind öllöslich, frei von Phenolen, Säuren, Metallresinaten, unlöslichen Bestandteilen, vertragen sich mit jedweder Farbe, zeigen eine große Härte und einen hohen Glanz im Aufstrich und eine bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen chemische, atmosphärische und mechanische Einwirkungen. Vor allen Dingen benötigen sie kein Ausschmelzen mehr wie die Naturkopale, weil sie sich in kalten oder warmen Ölen ohne weiteres lösen, weshalb bei ihnen der Schmelzverlust fortfällt. Die Albertole 111 L, 116 Q, 117 R und 118 S lösen sich in 150

bis 200° warmem Leinöl, die Sorten 104 D, 103 C und 101 A benötigen dazu höhere Temperaturen. Auf weitere Einzelheiten kann hier, wo nur die allgemeinen Grundzüge behandelt werden, nicht eingegangen werden. Es sei auf die diesbezügliche Literatur[1]) verwiesen. Immerhin möge die Lackerzeugung aus Albertolen an zwei Beispielen kurz erläutert werden. So werden z. B. 100 Teile Albertol 111 L in 200° heißem Leinölstandöl gelöst und unter Zugabe von Trockenmitteln (1,25 Teilen Kobaltresinat) mit 160 Teilen Verdünnungsmitteln versetzt. Einen Außenlack kann man erhalten, indem man 100 Teile Albertol 103 C mit 100 Teilen rohem Leinöl auf 270° erhitzt und nach dem Lösen des Harzes mit 75—400 Teilen eines Dicköles aus 3 Teilen Leinöl und 1 Teil Holzöl vermengt. Sodann erfolgt der Zusatz der Trockenmittel (etwa 1,75—8 Teile Kobaltresinat und 6 bis 16 Teile Bleimanganresinat) und des Verdünnungsmittels (130—180 Teile).

Eine besondere und bei sonst vortrefflichen Eigenschaften wohlfeilere Sorte Öllacke als die aus kostspieligen Kopalen und Hartharzen erzeugten stellen die Kolophoniumlacke dar. Vor allen Dingen zeitigt Kolophonium in Verbindung mit chinesischem Holzöl sehr schätzenswerte Ergebnisse, während die aus Harz und Leinöl gefertigten Lacke gern nachkleben, nicht besonders beständig und empfehlenswert sind. Zur Lackbereitung wird aber das Kolophonium zuvor möglichst veredelt, indem man ihm die Klebrigkeit nimmt und ihm größere Härte verleiht. Die Härtung kann je nach dem beabsichtigten Zwecke auf verschiedenerlei Weise erfolgen. Man behandelt das Harz z. B. bei höheren Wärmegraden mit gelöschtem Kalk zwecks Bildung von harzsaurem Kalk oder verestert es durch Erhitzen mit Glyzerin auf hohe Temperatur. Schließlich lassen sich beide Verfahren zugleich anwenden, indem man zuerst eine teilweise Veresterung mittels Glyzerin durchführt und den dabei verbliebenen Rest an freien Harzsäuren dann mit Kalk und Bleiglätte absättigt. Seeligmann und Zieke[2]) erhitzen in letzterem Fall 100 Teile Kolophonium mit 5 Teilen konzentriertem Glyzerin auf 280°, tragen darauf 3 Teile gelöschten Kalk ein, steigern die Temperatur auf 320°, streuen 5 Teile Bleiglätte ein und tun nach dem Fallenlassen der Temperatur auf 220—240° zuletzt $2^1/_2$ Teile harzsaures Mangan hinzu. H. A. Gardner und R. E. Coleman[3]) halten bei der Herstellung von Glyzerinesterharz die Verwendung von Holzöl für außerordentlich empfehlenswert. Das so gewonnene Esterharz nennen sie Tungaharz. Um es herzustellen, erhitzen sie beispielsweise 80 Teile Holzöl während 10 Minuten auf 177°, versetzen mit 12 Teilen Kalk und behalten die vorgenannte Temperatur weitere 20 Minuten bei. Dann geben sie 200 Teile Harz zu und steigern die Temperatur innerhalb von 20 Minuten auf 219°, wobei das gebildete flockige Calciumtungat in Lösung geht. Nach dem Ermäßigen der Temperatur auf 177° fügen sie 30 Teile Glyzerin hinzu, gehen innerhalb von 20 Minuten auf 232° und in weiteren 7 Minuten auf 260°, worauf sie die Temperatur auf 246° sinken lassen und diese letztere für $^3/_4$ Stunde beibehalten. Das Tungaharz besitzt eine niedrige Säurezahl (21,8), und bei seiner oben beschriebenen Herstellung werden die großen Verluste vermieden, mit denen man zu kämpfen hat, wenn man wie üblich das Harz mit Kalk und Glyzerin allein erhitzt. Betont muß werden, daß Lacke,

---

1) Kunststoffe **12**, 121 u. **13**, 109; Farbe u. Lack 1924, S. 274 u. 287; Farbenztg. 1923/24 **29**, 1847 u. 1951. — 2) Handbuch der Lack- und Firnisindustrie 1910, S. 531. — 3) Paint Manuf. Assoc. U. S. A. Circ. 101, 1920 u. F. M. Beegle, Ind. eng. chem. 1924, **16**, 1075.

welche mit Kalk gehärtetes Harz enthalten, unter dem Einfluß von Feuchtigkeit weiß werden, was bei solchen mit Glyzerinesterharz nicht der Fall ist. Die ersteren eignen sich daher nicht besonders für Außenanstriche. In einfachster Weise gewinnt man einen Holzöllack, indem man das Gemisch aus Holzöl, Leinöl und gehärtetem Harz mehrere Stunden bis auf etwa 240° erhitzt. Man entgeht dadurch der Gefahr des Gelatinierens des Holzöls, die gewöhnlich droht, wenn man das Holzöl für sich allein abkocht, um ihm die unangenehme Erscheinung des netzartigen matten Auftrockneens zu nehmen. Seeligmann und Zieke[1]) halten Erhitzen des Holzöls mit dem gehärteten Kolophonium auf 320° und daran anschließende Zugabe des Verdünnungsmittels für richtig. Sie wählen folgende drei Grundschmelzen

	D_1	D_2	D_3
Gehärtetes Harz	10	10	10
Holzöl	5	10	15

und fertigen die gewünschten Lacke durch Mischen dieser untereinander, mit Firnis, mit Kopallacken usf. Infolge der wechselnden Beschaffenheit des Holzöls überzeugt man sich beim Einlangen neuer Sendungen der Sicherheit halber durch kleinere Vorversuche von der Eignung der in Benutzung stehenden Vorschriften und trifft, wenn diese nicht zu den gewünschten Ergebnissen führen sollten, Änderungen, indem man die Temperatur oder auch die Zeitdauer des Erhitzens wechselt.

Auch der Schellack läßt sich zu zwar nicht billigen, aber desto wertvolleren Öllacken verarbeiten, was wenig bekannt ist. So ohne weiteres ist der Schellack zwar nicht in heißem Leinöl zu lösen. Dies ändert sich aber sofort, wenn gleichzeitig Bleioxyde, wie Mennige usw., zugegen sind[2]). Ein praktisch bewährter Ansatz besteht in folgendem: Man erhitzt 130 kg rohes Leinöl auf 230—250° und streut allmählich 18—23 kg Mennige ein. Darauf fügt man namentlich anfangs immer nur äußerst geringe Mengen von Schellack, z. B. Orangeschellack, so lange hinzu, bis 60—70 kg davon verbraucht worden sind. Man muß dabei tüchtig umrühren und mit Sorgfalt vorgehen, damit der Schellack zergeht. Wie die Erfahrung lehrte, ergeben sich dabei kaum jemals Schwierigkeiten, wenn man langsam genug arbeitet. Nach dem Auflösen des Schellacks fügt man bis 295 kg Leinölfirnis, welcher auch durch Mischungen von Firnis mit Standöl oder Leinöl-Dicköl-Holzölmischungen usw. ersetzt werden kann, hinzu und gibt nach genügendem Abkühlen 125—200 kg Verdünnungsmittel zu. Wenn die Arbeit mit Sorgfalt durchgeführt wird, nimmt sie 6—8 Stunden in Anspruch.

Die Anforderungen, denen die Lacke zu entsprechen haben, sind je nach dem Verwendungszweck recht verschiedene und lassen sich hier nicht gesondert darlegen. In den meisten Fällen verlangt man Hochglanz, Dauerhaftigkeit, Hauchfreiheit, Trocknen, Freiheit von Ausschwitzen und ähnliche gute Eigenschaften. Ein Lederlack muß elastisch sein und daher andere Eigenschaften aufweisen, wie z. B. ein Kutschenlack, ein Blechüberzugslack, ein Bootslack, ein Isolierlack.

Das häufig gerügte Eindicken von Öllacken mit Farben beruht teils auf der Einwirkung der Farben (Oxyde) auf die vorhandenen freien Fettsäuren[3]), teils, was besonders oft der Fall zu sein scheint, aber auf kolloiden Vor-

1) Handbuch der Lack- u. Firnisindustrie 1910, S. 537. — 2) Farbenztg. 1924/25, **30**, 1264. — 3) Harzsäuren sollen kaum schädlich wirken.

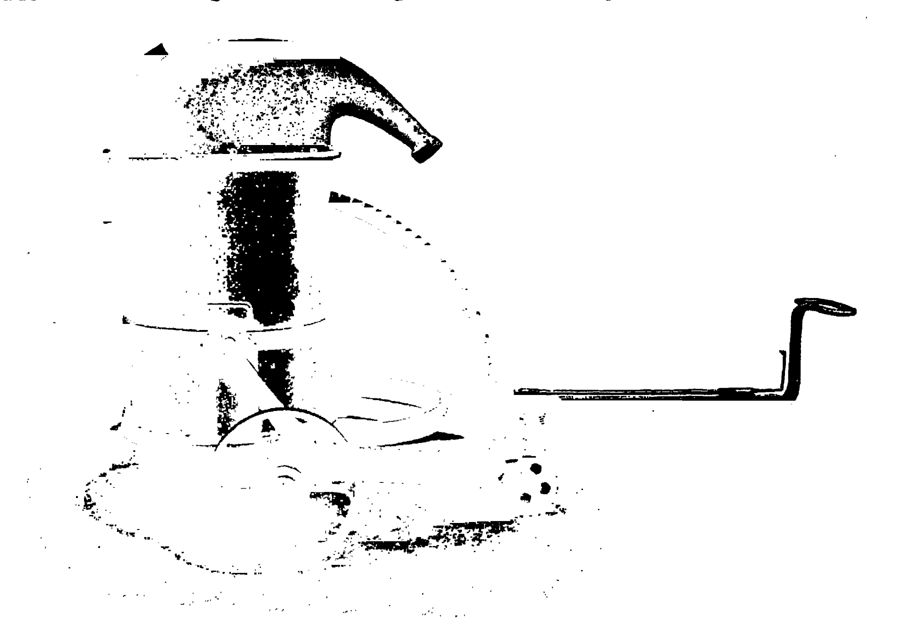


Abb. 9. Abfahrbarer Lackkochkessel der Firma H. C. Sommer, Düsseldorf.

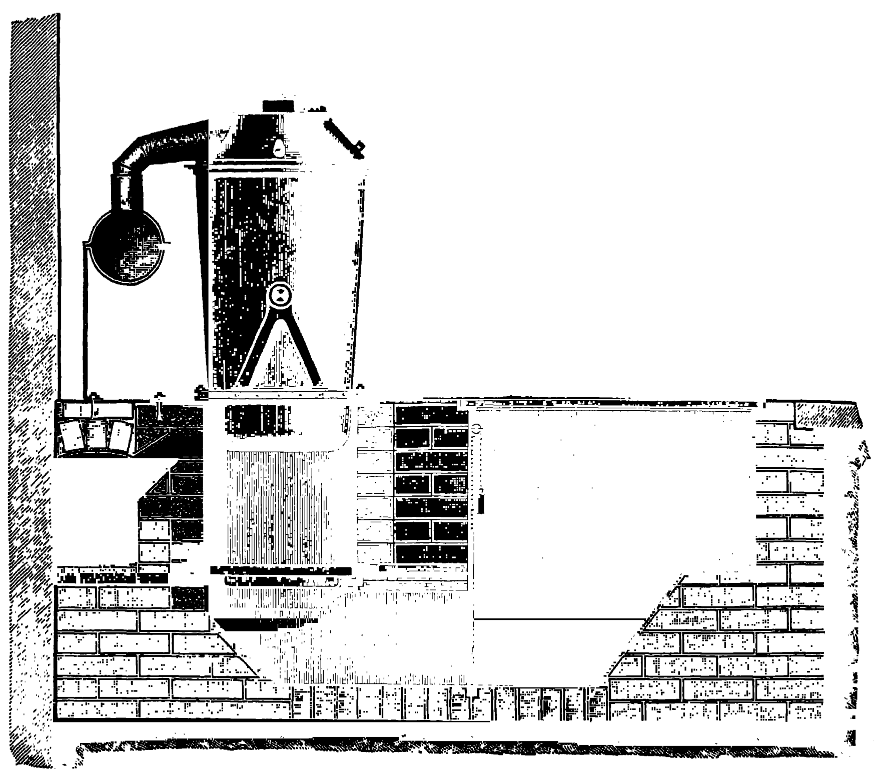


Abb. 10. Einrichtung zum Lackkochen der Firma H. C. Sommer, Düsseldorf.

gängen, indem infolge Veränderung des Zustandes der Lacklösung durch die zugefügten, z. B. chemisch ganz wirkungslosen Farbkörper, die Harzmasse ausfällt.

Wenn man von der Aufzählung der in kleinen Betrieben gebräuchlichen oft unzweckmäßigen Formen und Größen der Schmelzkessel absieht, so ist zu erwähnen, daß man sich abfahrbarer Kessel mit Fassungskraft von 200 kg an fertigem Lack und unbeweglicher festeingemauerter mit 1000—3000 kg Inhalt bedient. Die Gestalt und die Art der Beheizung der abhebbaren

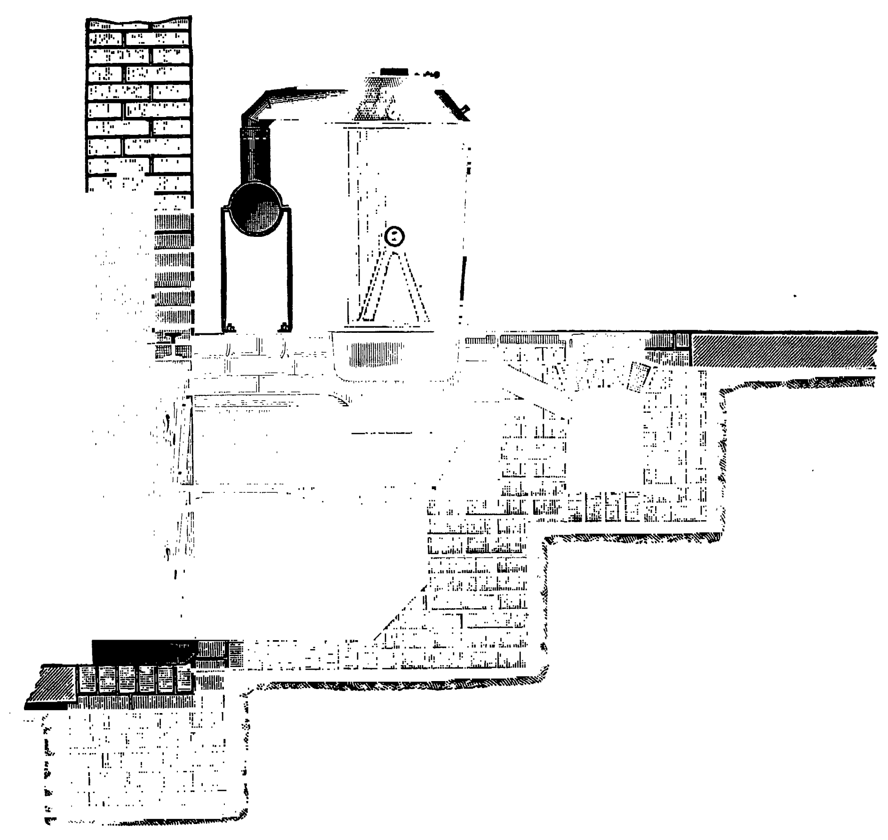


Abb. 11. Einrichtung zum Lackkochen der Firma H. C. Sommer, Düsseldorf.

Kessel ist aus den Abbildungen 9—11 zu ersehen. Sie werden aus blankem Eisen oder mit innerem Emailleüberzug versehen, mit kupfernen Böden oder ganz oder teilweise aus Aluminium hergestellt. Bei Verwendung von Aluminium verursacht das Metall keine Dunkelfärbungen der Schmelze wie beim Eisen. Die Kessel sind zur Abführung der entweichenden Kopaldämpfe mit einer Haube versehen, die mit einer Rohrleitung verbunden ist, in denen die Dämpfe verdichtet werden und dann keine Belästigung der Nachbarschaft der Fabrik nach sich ziehen können. H. C. Sommer in Düsseldorf baut, wie Abb. 12 zeigt, Anlagen, in welchen das Absaugen und Niederschlagen der Dämpfe durch Wasser, welches in den

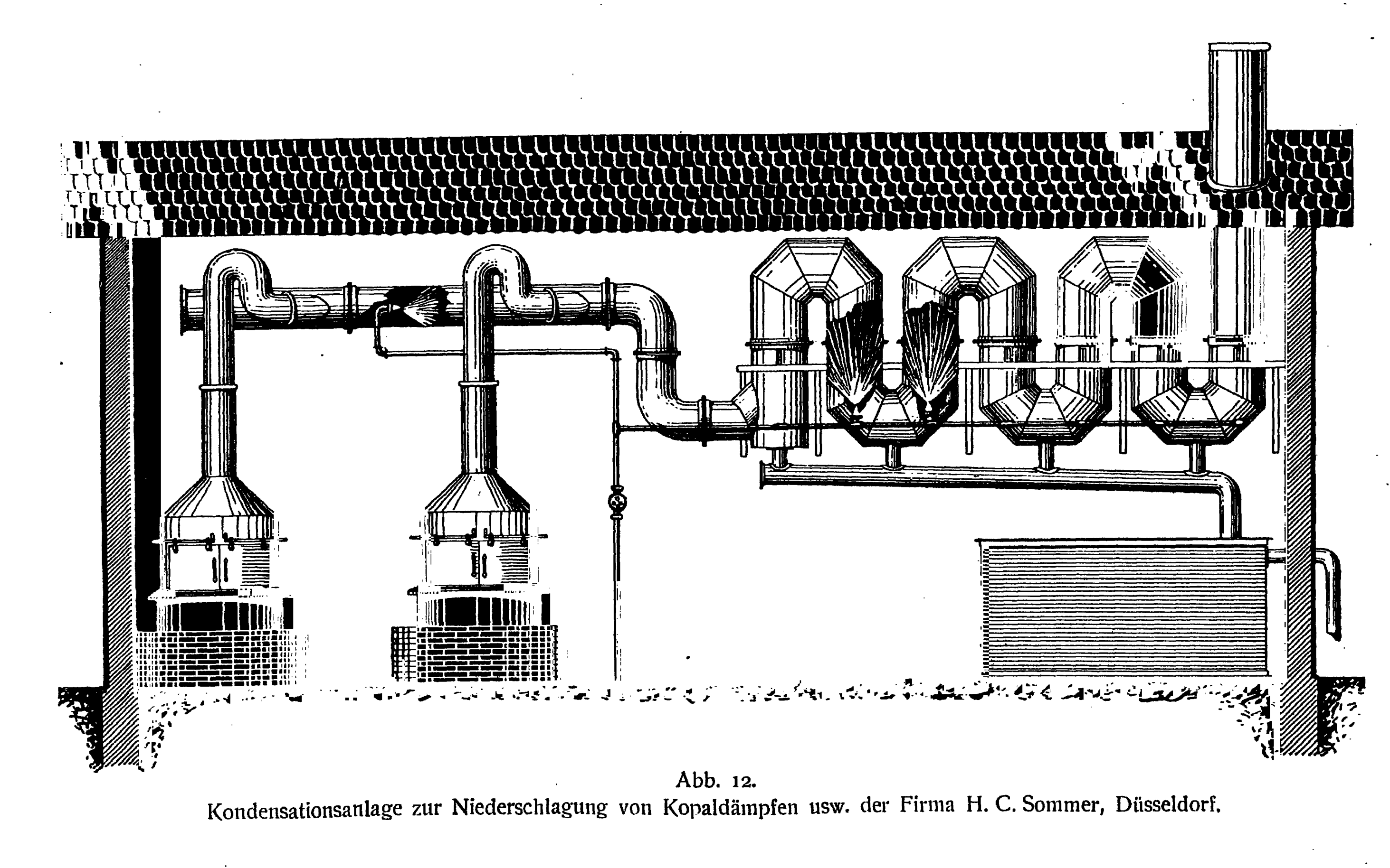


Abb. 12.
Kondensationsanlage zur Niederschlagung von Kopaldämpfen usw. der Firma H. C. Sommer, Düsseldorf.

Rohrableitungen aus Streudüsen ausgesprüht wird, besorgt wird. Die fahrbaren Kessel haben den Vorteil, daß man sie in andere sichere Räume, wo keine Feuersgefahr obwaltet, schaffen kann, um dort die Verdünnung und Abkühlung ihres Inhaltes in aller Sicherheit vorzunehmen. Die unbeweglichen, in Herde eingemauerten Kessel benutzt man meistens zum Kochen der Harz-, der Holzöl- und der Asphaltlacke. Auch sie sind gewöhnlich mit Hauben überdeckt und an ein Rohrsystem zur Entfernung von Dünsten angeschlossen. Mit den Heizwasserschmelzanlagen, siehe Abb. 8, die gleichfalls für die Zwecke der Lackfabrikation herangezogen werden, da die damit zur Verfügung stehenden Temperaturen zum Schmelzen der Kopale ausreichen, kommt das offene Feuer in der Lackküche mit seinen Nachteilen in Fortfall.

Dammarlacke werden durch Auflösen von ostindischem Dammar in heißen Lösungsmitteln, wobei das in dem Harze eingeschlossene Wasser entweicht und die Lösung klar wird, allenfalls unter Zugabe von etwas Leinöl erzeugt und sind eigentlich den flüchtigen Lacken zuzurechnen.

Ähnlich verhält es sich mit den Asphaltlacken, die Mischungen aus natürlichem Asphalt oder dessen Stelle vertretendem Kunstasphalt, Harzen, Firnissen und Lösungsmitteln darstellen und durch Auflösen der geschmolzenen Asphalt-Harz-Ölmasse in Benzin, Tetralin usw. bereitet werden. Je nach der Verwendungsweise, also z. B. ob bei gewöhnlicher Temperatur oder im Ofen trocknend, sind die Lacke entsprechend zusammenzusetzen, worüber die einschlägigen Lehrbücher über Lackfabrikation das Nötige enthalten. Dieselben sind bezüglich der Erzeugung der Spirituslacke gleichfalls zu Rate zu ziehen. Spirituslacke sind Auflösungen von Harzen (Schellack, Manilakopal, Sandarak, Mastix, Kolophonium usf.) in Lösungsmitteln (also hauptsächlich natürlich Spiritus, daneben Holzgeist, Azeton usw.), wobei zur Erzielung besserer Elastizität gewöhnlich Zusätze von venetianischem Terpentinöl, Rizinusöl, Leinölsäure, Elemi und ähnlichen weichmachenden Massen einverleibt werden. Die gut zerkleinerten Harze gelangen mit dem Spiritus in Rühr- oder Rollfässer und werden darin so lange belassen, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Durch Absetzenlassen oder Filtrieren erhält man dann die blanken Lacke.

Lackextrakte, die mitunter auch Lackmutter genannt werden, sind vollständig fertiggestellte Lacke, denen man aber kein Verdünnungsmittel beigegeben hat, indem man es dem Käufer überlassen hat, den Lackkörper aufzuschmelzen und dann das nötige Benzin oder andere Lösungsmittel hinzuzufügen.

4. Ölfarben.

Ölfarben sind mit vegetabilischen Ölen angeriebene Farbkörper, wie Erdfarben, Mineralfarben, Lackfarben usf. Sie lassen sich hauptsächlich in zwei Arten trennen, in die gewöhnlichen Anstrichfarben, die zum Anstreichen von den verschiedensten Gegenständen verwendet werden, und in die Künstlerölfarben, welche meistens in Zinntuben geliefert werden und zur Herstellung von Ölgemälden dienen. Die Anstrichfarben kommen gewöhnlich in gebrauchsfertiger, d. h. dünnflüssiger, streichbarer Form in den Handel, so daß eine weitere Verdünnung meist nicht notwendig ist. Sie werden durch Verreiben von Leinölfirnis oder für billigere Erzeugnisse von entsprechenden Firnisersatzprodukten mit den trocknen Farbstoffen auf Trichtermühlen erzeugt und in Blechbüchsen, Blechkannen oder Fässern auf den Markt gebracht.

Die Künstlerölfarben werden in dickflüssigem, pastenartigem Zustande verabfolgt und müssen vom Kunstmaler erst durch Verdünnen mit Mohnöl, Leinöl, Firnis, Terpentinöl oder dessen Ersatzmittel und im Bedarfsfalle durch Zusatz von Sikkativen malfertig gemacht werden. Die Ansichten über das beste Bindemittel für Künstlerölfarben sind noch auseinandergehend. Meistenteils wird das Mohnöl seiner lichten Farbe und Leichtflüssigkeit wegen dafür bevorzugt, doch kommt gebleichtes Leinöl jetzt wohl wieder mehr in Aufnahme, seit durch die Arbeiten von Täuber und A. Eibner erwiesen ist, daß Bilder leicht in Verfall geraten und zugrunde gehen können, wenn Mohnöl das Bindemittel bildete. Außerdem arbeitet man mit Zusätzen von Wachs, Kopaivabalsam und Harzen, um das Entmischen, Eintrocknen und Festwerden der Farben in den Tuben zu verhüten, um zu schnelles Auftrocknen beim Malen zu vermeiden usf. Auch durch Zusatz von Standöl sucht man das gleiche Ergebnis zu erreichen. Die Künstlerölfarben werden mit großer Sorgfalt auf Walzenreibmaschinen mit Porphyrwalzen oder auf Trichtermühlen mit Porzellanmahlscheiben angerieben und dann in die bekannten Zinn- oder Aluminiumtuben gefüllt.

5. Druckfarben.

Die Herstellung von Druckfarben[1]) hat in Deutschland einen ansehnlichen Umfang erreicht und beschäftigt zahlreiche Betriebe.

Bereits etwa 1000 Jahre v. Chr. druckte man in China mittelst chinesischer Tusche von Steinplatten, in welche die Schriftzüge eingearbeitet waren, so daß sie also beim Abdruck weiß blieben. Ferner verwendete man später dort Holzstöcke mit erhabenen Zeichen, die sich schwarz auf dem weißen Papier abdruckten. In das Jahr 1440 fällt dann Gutenbergs Erfindung des Druckes mit beweglichen Lettern. Im 16. Jahrhundert verbreitete sich die Druckerkunst allgemein in Europa, doch mußten sich die Drucker damals ihre Schwärze noch selbst aus Lampenruß und Öl bereiten. Erst im 17. Jahrhundert waren sie von dieser Arbeit entlastet, weil die Druckfarben schon zu jener Zeit ein Handelsartikel geworden waren. Ihr Bindemittel bestand in Holland aus Leinöl mit wenig Harz, während in England das Kolophonium in erheblich größerem Ausmaße neben dem gleichzeitigen Zusatze von Mineralöl in Anwendung stand. Die erste Buchdruckfarbenfabrik in Deutschland soll die 1780 gegründete Firma M. Huber in München gewesen sein. Die Öle wurden so hoch erhitzt, bis sie Feuer fingen, und wurden darauf nach dem Erreichen der gewollten Zähflüssigkeit in kaltem Zustande auf Mühlsteinen mit dem Lampenruß vermahlen.

Die Druckfarben dienen zur Herstellung von Druckwerken und werden von einer Druckform mit Hilfe der Druckpressen zur Hauptsache auf Papier, dessen Beschaffenheit gleichfalls ein wesentlicher Faktor ist, aufgetragen. Außer Papier benutzt man, wenn auch in bedeutend geringerem Umfange, viele feste Körper, wie Holz, Metalle, Gewebe, Zelluloid, Linoleum usw. als Druckgrund. Die Druckfarben bestehen aus dem Farbkörper und dem notwendigen Bindemittel, welches den ersteren nach dem Abklatsch haltbar und unverwischbar mit der den Druck aufnehmenden Fläche vereinigen soll. Damit sie ihren Zweck voll erfüllen können, müssen sie eine Reihe

1) Farbenztg. 1914/15, **20**, 1310, 1337; Seifensiederztg. 1899, **26**, 132, 154, 174, 194; L. Andés, Öl- und Buchdruckfarben 1921; E. Valenta, Fette, Harze, Firnisse, Ruß, schwarze Druckfarben 1908; Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie 1915, **6**, 358; R. Rübencamp, Über Druckfarben Bd. III der graphischen Bibliothek.

von Eigenschaften aufweisen. Die Farben sollen, wenn man von gewissen Fällen absieht, wie ein solcher z. B. beim Drei- und Vierfarbendruck vorliegt, vollkommen undurchsichtig und, wenn man den Buntdruck außer acht läßt, tiefschwarz und nicht grau auftrocknen. Der Farbkörper darf sich nicht vom Öle, mit dem er angerieben ist, trennen. Die abzudruckenden Flächen müssen die Farbe leicht annehmen und diese ohne Verlaufen oder Verschmieren auf das Papier übertragen. Die Farbe muß gewöhnlich äußerst rasch trocknen, damit die bedruckten Bogen, ohne sich dabei zu verwischen oder sich durch gegenseitiges Abklatschen zu beschmutzen, aufeinandergestapelt werden können; denn bei der erstaunlichen Leistungsfähigkeit moderner Druckmaschinen ist es meistens unmöglich, die einzelnen Bogen gesondert voneinander zum Trocknen, das teils durch Einziehen ins Papier, teils durch Oxydation geschieht, auszubreiten. Durch den überaus geringen Auftrag an Farbe, die ja höchste Deckfähigkeit aufweist, wird diese Forderung ungemein erleichtert. Die Druckfarbe darf weder durch das Papier durchscheinen, noch gar fettig durchschlagen. Sie soll ferner allerfeinst verrieben worden sein, damit nicht die geringsten Körnchen darin enthalten sind, welche Anlaß zu Unsauberkeiten und Störungen im Druck geben könnten. Die allerfeinsten Strichelungen und Einzelheiten der Druckstöcke müssen mit haarscharfer Genauigkeit wiedergegeben werden. Der Lichtechtheit ist bei bunten Farben die größte Aufmerksamkeit zu schenken.

In den weitaus häufigsten Fällen benutzt man schwarze Druckfarbe, zu deren Fabrikation fast ausnahmslos der Ruß dient. Für billigere Farbsorten[1]) werden die in Deutschland erzeugten Teer- und Teeröl-(Naphthalin-)Rußarten[2]) genommen, während für bessere Ware deutsche Ölruße oder amerikanische Gasruße beliebt sind. Aus Bakuer und galizischen Petroleumerzeugnissen konnten Rußarten von ebenso hervorragender Güte nicht gewonnen werden. Für den Buntdruck dienen Pariser Blau, Ocker, Chromgelb, Chromorange, Chromgrün, Englischrot, Zinnober, Ultramarinblau, Bleiweiß, Lithopone, Zinkweiß, Teerfarblacke wie Indanthrengelb-, Helioechtgelb-, Helioechtrot-, Litholrot-, Helioechtblau-, Indanthrenblaulack usw.

Je nach der vorliegenden Papiersorte, dem in Frage kommenden Druckverfahren, der zu benutzenden Druckpresse und den gestellten Ansprüchen wechselt das Bindemittel für die Farben, der lithographische Firnis, den man in sehr dünnen, in dünnen, in mittleren, in starken, in sehr starken (Blattgold- und Bronzefirnis) Firnis einzuteilen pflegt.

Bei hochwertigen Arbeiten wird die Farbe mit bestem Leinölfirnis angerieben, welcher durch andauerndes Erhitzen von Leinöl, dessen Dauer je nach der gewünschten Dickflüssigkeit zu bemessen ist, bereitet wurde. Beispielsweise füllt man in einen 1,50 m hohen Kessel von 1 m Durchmesser etwa 600 kg Leinöl und erhitzt unter möglichstem Fernhalten der Luft gegen 8—15 Stunden auf 300—320°, bis das Öl durch Polymerisation zähe wird und sich zwischen den Fingern zu Fäden ausziehen läßt. Das Anzünden des Öles beim Dickkochen ist, weil dadurch ein großer Verlust durch Wegbrennen eintritt, außerordentlich unwirtschaftlich und sollte nicht mehr geübt werden. Zufriedenstellende Ergebnisse lassen sich nur mit tadellos raffiniertem und nicht brechendem Öle (Lackleinöl) erzielen. Die sich andernfalls ausscheidenden froschlaich- und schleimartigen Massen können, wenn sie nicht sorgfältig entfernt werden, trotz ihrer verhältnis-

1) R. Pollatschek, Chem. Rev. 1901, **8**, 115. — 2) Farbenztg. 1914/15, **20**, 1311 u. 1919/20, **25**, 449.

Tab. 18. Analysen lithographischer Firnisse, hergestellt durch Kochen über freiem Feuer[1]).

	Öle						Fettsäuren					
	Spezifisches Gewicht bei 15^0	Freie Fettsäuren als Ölsäure berechnet Proz.	Verseifungszahl	Unverseifbares Proz.	Oxydierte Säuren Proz.	Jodzahl	Spezifisches Gewicht bei 15^0	Schmelzpunkt ^{0}	Erstarrungspunkt ^{0}	Mittleres Molekulargewicht	Verseifungszahl	Jodzahl
Rohes Leinöl	0,9321	0,85	194,8	—	0,30	169,0	0,923	24—26,5^0	—	286,5	195,8	145,5[2])
Dünner Firnis	0,9584	1,46	197,5	—	1,50	113,2	0,941	20,5^0	15^0	—	—	118,3
Dünner Firnis	0,9661	1,76	196,9	0,62	2,50	100,0	0,949	22^0	18^0	—	—	108,8
Mittlerer Firnis	0,9721	1,71	197,5	0,85	4,20	91,6	0,950	24^0	22^0	272,6	205,8	97,7
Dicker Firnis	0,9741	2,16	190,9	0,79	6,50	86,7	0,953	25,5^0	24^0	270,1	207,7	87,3
Extra dicker Firnis . .	0,9780	2,51	188,9	0,91	7,50	83,5	0,955	27^0	23^0	269,8	207,9	90,8
Gebrannter dünner Firnis	0,9675	6,93	195,5	1,35	0,85	92,7	—	23^0	19^0	—	—	99,3

1) Leeds, Journ. soc. chem. ind. 1894, **13**, 203, nach J. Lewkowitsch, Laboratoriumsbuch für die Fett- und Ölindustrie, 1902, S. 87. — 2) Auffallend niedrig.

mäßig geringen Menge leicht unliebsame Zufälle[1]) hervorrufen, indem sie lästiges Nachkleben verursachen und die Zügigkeit ungünstig beeinflussen.

Wesentlich wohlfeilere Rohstoffe pflegt man zur Bereitung der billigen Zeitungsfarben usw. zu nehmen. Zu diesem Zwecke wird Kolophonium, z. B. amerikanisches Harz Marke F, solange zwecks Beseitigung des Wassers und der leicht flüchtigen Bestandteile, des Pinolins, auf etwa 250° erhitzt, bis es gegen 20 Proz. und mehr seines Gewichtes verloren hat, worauf der Rückstand nach entsprechendem Abkühlen mit dunklem Harzöl vermischt wird. Sodann wird Mineralöl in den festgesetzten Mengen eingerührt. Im allgemeinen ist man gegenwärtig bezüglich der Rohmaterialien nicht sehr wählerisch, indem man dazu all das, was nur irgendeinen niedrigen Preis hat und sich einigermaßen eignet, heranzieht. So seien Teeröle, Peche, Asphalte, Destillationsrückstände und vor allen Dingen Kumaronharz[2]) genannt.

Am dünnflüssigsten müssen die Druckfarben für die Schnellpressen, bei denen das Papier von Rollen abgewickelt wird, die sog. Rotationsmaschinen, sein, wobei sie im Handumdrehen durch Einziehen ins Papier zu trocknen haben. Wesentlich stärker werden schon die Buchdruckfarben, die außer durch Aufsaugen durch Oxydation auftrocknen. Noch stärkere Firnisse verlangen der Akzidenzdruck auf gut geleimtem und der Halbtondruck auf hochglänzendem oder glasiertem Papier.

Übermäßig dickflüssige Firnisse rufen das sogenannte Rupfen hervor, indem die Papierfasern aus den Druckbögen durch Ankleben an die Lettern herausgerissen werden. Blei- und Mangantrockner im Firnis können durch vorzeitige Oxydation Zusetzen der Augen der Typen verursachen, trotzdem wird mit gewisser Vorsicht besonders bei Akzidenz- und Illustrationsdruck Sikkativfirnis der Druckfarbe beigemengt. Zur Erzielung von Hochglanz fügt man Kopallack hinzu. Wachszugabe bewirkt Mattauftrocknen. Zusatz von Seifen, wie Hart- und Weichseifen, Kalziumresinat und -oleat, Aluminiumoleat und -palmitat usw. bewirkt eine bedeutende Erhöhung der Druckschärfe[3]). Den gelben Ton des Firnisses sucht man durch Beimischung von Pariserblau oder von blauen Teerfarbstoffen zu verdecken. Der Drucker macht sich seine Farbe, so wie es seine Arbeit erfordert, selber druckfertig, indem er sie verdünnt, Sikkativ zusetzt, Kopallack zugießt usf.

Die Zusammensetzung der Druckfarben hängt, wie bereits bemerkt, einerseits sehr von ihrem Verwendungszweck, dann aber andererseits besonders von den zur Verfügung stehenden Materialien und deren stark wechselnden Preisen ab, weshalb die Aufzählung bestimmter Ansätze ziemlich nutzlos wäre. Nichtsdestoweniger sei hier, um wenigstens die Art und Weise eines Mischungsverhältnisses anzudeuten, ein solches, welches für eine Zeitungsschwärze diente[4]), nachstehend angeführt: 1000 kg schwacher Firnis, 50 kg Sikkativfirnis, 300 kg Harzöl, 300 kg Kolophonium, 200 kg Harzseife, 400 kg Ruß.

Das Anreiben der Druckfarben wird durch Farbenreibmaschinen, die für schwarze Farbe mit Hartguß-, für bunte Farben dagegen mit Porphyrwalzen ausgestattet sind, vorgenommen. Wie begreiflich, muß dieser Arbeit die allergrößte Sorgfalt gewidmet werden, weil davon der Erfolg der Fabrikation in weitreichendem Maße abhängig ist. Die trockne Farbe wird dazu vorher in mit Deckel geschlossenen Knetmaschinen mit dem Firnis vorgemischt.

---

1) Farbenztg. 1913/14, **19**, 2199. — 2) Rübencamp, Farbenztg. 1919/20, **25**, 272. — 3) Farbenztg. 1914/15, **20**, 1310. — 4) Seifensiederztg. 1899, **26**, 174.

Die sich gegenwärtig immer unangenehmer verschärfende Papiernot macht die Papierrückgewinnung aus bedruckten Zeitungen und anderen nicht auf lange Dauer berechneten Drucksachen behufs erneuter Verwendung zu einer brennenden Frage. Die dazu notwendige Entfernung der aus Ruß bereiteten Druckerschwärze vom Papier stößt aber auf große Schwierigkeiten, die aber überwunden werden konnten[1]). Bisher löste man den Lithographenfirnis durch Laugen und spülte dann den Ruß fort. Der 1903 von O. N. Witt angegebene Weg, den Ruß durch leicht zerstörbare Anilinfarben zu ersetzen, konnte der Preisfrage wegen schwer beschritten werden. In letzterem Falle könnten aber die kostbaren Öle gespart und an ihre Stelle wäßrige leimartige Bindemittel gesetzt werden.

6. Schmiermittel.

Fette Öle als solche werden nur noch selten als **Schmiermittel** benutzt. Eine Ausnahme dürfte jedoch das Rizinusöl machen, welches seiner hohen Viskosität wegen in besonderen Fällen häufig in Gebrauch genommen wird. Oxydierte Öle zeigen gleichfalls gute Schmierfähigkeit und werden namentlich in Mischung mit Mineralöl zum Schmieren von Schiffsmaschinen angewendet. Sie befinden sich unter dem Namen Marineöle im Handel. Für ihre Herstellung kommt hauptsächlich das Rüböl und das Baumwollsamenöl in Betracht. Um den genannten Ölen die notwendige Viskosität zu verleihen, oxydiert man sie durch stundenlanges Einblasen von Luft bei 100° und höher, bis das gewünschte spezifische Gewicht bzw. die gewollte Viskosität erreicht worden ist. Über das Verhalten von geblasenem Baumwollsamen- und Rüböl unterrichtet die nachfolgende Zusammenstellung[2]).

Tab. 19. Geblasenes Baumwollsamenöl.

Spez. Gew. bei 15°	Freie Fettsäuren: Ursprüngliches Öl Proz.	Freie Fettsäuren: Oxydiertes Öl Proz.	Viskosität: Oxydiertes Öl	Viskosität: ½ oxydiertes u. ½ amerik. Mineralöl spez. Gew. 0,900—0,907	Löslichkeit Proz.
0,962	0,15	3,1	5,88	2,44	18,2
0,963	0,05	3,3	6,0	2,6	19,5
0,964	0,10	3,6	6,0	2,3	20,0
0,9675	0,12	3,8	9,1	3,5	19,5
0,971	0,15	4,25	10,5	3,5	26,0
0,975	0,10	5 85	20,2	5,3	31,0
0,980	0,14	5,92	26,0	6,75	33,0
0,982	0,12	6,23	27,2	6,86	36,2
0,984	0,15	7,0	29,2	6,84	34,4
0,985	0,10	6,9	26,6	7,4	40,0
Geblasenes Rüböl					
0,959[3])	0,05	4,5	11,95	3,15	unter 5,0
0,969	1,1	10,5	16,0	5,0	6,55
0,970	1,1	8,6	19,4	5,01	7,9
0,971	1,2	8,1	19,7	5,04	8,47
0,972	1,0	8,2	17,1	5,0	9,8
0,975[3])	—	7,9	22,2	5,55	14,0
0,9822	1,2	10,6	40,0	10,5	20,0

1) Chemikerztg. 1922, **46**, 635. — 2) Chem. Rev. 1905, **12**, 87. — 3) Diese Rüböle wurden vorher neutralisiert.

Dabei ist der Säuregehalt als Ölsäure berechnet, die Viskosität bei 0° einmal vom oxydierten Öle selbst und das andere Mal von einem Gemisch aus gleichen Teilen geblasenem Öl mit amerikanischem Schmieröl vom spezifischen Gewichte 0,900—0,907 bestimmt worden, wobei die Viskosität auf braunes Rüböl bei 0° gleich 1 bezogen wurde. Ebenso findet sich die Löslichkeit des oxydierten Öles in dem gleichen amerikanischen Mineralöl 0,900—0,907 bei 0° in Prozenten angegeben. Bessere Löslichkeit zeigte amerikanisches Spindelöl vom spez. Gew. 0,885, während diejenige von russischem Mineralöl spez. Gew. 0,908 etwas schlechter war.

Weiter sind die nach dem Verfahren von A. de Hemptinne[1]) erzeugten Voltolöle zur Verwendung gelangt. Zu ihrer Herstellung wurde Rüböl und ebenso Tran zuerst mit Luft geblasen und dann behufs Polymerisation im luftleeren Raume der Einwirkung elektrischer Glimmentladungen ausgesetzt. Besonders zur Schmierung von Flugzeugmotoren dienten die Voltolöle nach entsprechender Mischung mit Mineralöl als Ersatz für Rizinusöl. Nach Marcusson[2]) bleiben bei der Erzeugung der Voltolöle die polymeren Glyzeride zur Hauptsache als Sole gelöst, während in geringerem Maße auch Gelbildung stattfindet, indem grauweiße Ausscheidungen auftreten. Wurden diese mit Azeton behandelt, so blieben die Gele als feste weiße Glyzeride zurück, die unschmelzbar und in allen Lösungsmitteln unlöslich waren.

Für zwei nicht mit Mineralöl gemischte Voltolöle fand Marcusson an Kennzahlen:

Tab. 20. Kennzahlen von Voltolöl aus Rüböl und Tran.

	Spezifisches Gewicht bei 15°	Brechungsindex 15°	Viskosität 100°	Säurezahl	Jodzahl	Mittleres Molekulargewicht
Rübölvoltol	0,974	1,485	83,6	11,7	52	1200
Tranvoltol	0,982	1,485	74,9	15,4	51	1000

7. Imprägnierstoffe und Hartpapierwaren.

Hartpapierwaren sind Gegenstände (Eimer, Teller, Waschschüsseln, Knöpfe, Wannen, Schirmgriffe, Becher u. a. m.), welche aus Papiermasse naß geformt, darauf nach dem Vertreiben des Wassers durch Austrocknen mit Leinölfirnis oder Lacken mehr oder minder stark getränkt und zum Schluß bei höherer Temperatur zwecks endgültiger Härtung in einem Trockenofen behandelt wurden. Die Gegenstände werden durch das bei Temperaturen bis zu 125° erfolgende Trocknen in dem Backofen härter wie Holz. Sie klingen beim Auffallen, ohne dabei aber zu brechen oder in Stücke zu zerspringen. Nach entsprechendem Abschleifen der etwa vorhandenen Unebenheiten mit Bimsstein werden die Hartpapierwaren mit Farbüberzügen, bunten Bildern usw. versehen und bei mäßiger Wärme im Ofen getrocknet. Häufig wird zuletzt noch ein Lacküberzug als Schutzschicht aufgebracht.

Die Vorgänge, welche bei diesem Verfahren, dem „Backprozeß", ablaufen, hat Fahrion[3]) untersucht. Er richtete dabei sein Augenmerk besonders auf die Entscheidung der Frage, ob der Backprozeß ein Polymerisa-

1) D.R.P. Nr. 167107 u. 169410. — 2) Chem. Umschau 1920 **27**, 204 u. Zeitschr. f. angew. Chem. 1920,**33**, 231—35. — 3) Farbenztg. 1911/12, **17**, 2691.

tionsvorgang oder ein Autoxydationsprozeß sei. Er entnahm behufs Durchführung der Untersuchung einem Hartpapiereimer an verschiedenen Stellen Proben, zerkleinerte sie fein, löste mit alkoholischer Lauge die Fettstoffe aus der Papiermasse heraus und bestimmte nach seiner Petroläthermethode[1]) die Mengen an oxydierten und nicht oxydierten Fettsäuren usf. Er erhielt folgende Werte:

Wasser	5,3 Proz.
Unlöslicher Rückstand	53,0 „
Nicht oxydierte Fettsäuren (Jodzahl 34,6) . . .	1,3 „
Oxysäuren (Jodzahl 21,0)	30,1 „
	89,7 Proz.

Die fehlenden 10,3 Proz. sind ätherunlösliche Fettsäuren. Da der gesamte Gehalt der Ware an umgewandeltem Öl 41,7 Proz. ausmacht, so berechnet sich der Gehalt an nicht oxydierten Fettsäuren zu 3,1 Proz. Diese Zahl ist ganz bedeutend niedriger als beim Linoxyn (23,1 u. 25,3 Proz.)[2]) und beim Holzöloxyn (11,2 u. 12,0 Proz.). Zur weiteren Klärung der Angelegenheit tränkte Fahrion je ein Täfelchen aus Holzstoff mit erwärmtem Holzöl bzw. Leinöl, bis es etwa die Hälfte seines Gewichtes an Öl aufgenommen hatte, und erhitzte die sich vollkommen trocken anfühlenden Proben in einem Trockenschrank 7 Stunden lang auf 130°. Wie vorher angegeben, wurden auch diese Proben untersucht und nachstehende Zahlen gefunden:

	Holzöl	Leinöl
Nichtoxydierte Fettsäuren . . .	0,8 Proz. (Jodzahl 32,9)	3,3 Proz. (Jodzahl 34,8)
Oxysäuren, ätherlöslich . . .	35,1 „ („ 32,8)	30,9 „ („ 31,2)

Trotz der Dichte der Pappe können sich unter den mitgeteilten Verhältnissen die darin eingezogenen Öle stark oxydieren, was natürlich durch die hohe Temperatur erleichtert wird. Der Backprozeß hat daher nach Fahrion mit Polymerisation, d. h. mit dem Dickkochen des Leinöls oder dem Gerinnen des Holzöls nicht das mindeste zu tun, sondern kennzeichnet sich als ein Autoxydationsprozeß.

Ähnliche Versuche hat H. Wolff[3]) angestellt, indem er dünne, mit Leinöl getränkte Blättchen von Seidenpapier in mehrfacher Lage zusammenpreßte und nach dem Trocknen untersuchte. Er fand, daß die Abnahme der Jodzahl der inneren Schichten mit der der äußeren Schichten nahezu übereinstimmte. Dagegen enthielten die inneren Schichten eine erheblich geringere Menge an Oxysäuren als die äußeren, was nach Wolff auf eine stärkere Polymerisation im Innern gegenüber einer raschen Oxydation außen zu deuten sei. Freilich waren die gefundenen Unterschiede bei längerem Trocknen doch wieder verwischt.

A. Kronstein ließ sich ein Verfahren[4]) schützen, nach welchem beliebige Gegenstände mit Holzöl imprägniert und sodann auf bestimmte Wärmegrade erhitzt werden sollen, damit sie auf diese Weise gegen die Einwirkung von Flußsäure, 40proz. Schwefelsäure, verdünnten Alkalien, selbst wenn solche Flüssigkeiten bei Temperaturen bis zu 270° einwirken, widerstandsfähig würden. Auch Lösungsmittel, wie Alkohol, Benzol und Terpentinöl sollen die Holzüberzüge nicht mehr angreifen können. Die

1) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, 248. — 2) Farbenztg. 1911/12, **17**, 2690. — 3) Farbenztg. 1920/21, **26**, 2851. — 4) D.R.P. Nr. 170788, 1906. Vgl. auch S. 80 ff.

Temperatur, bei der Kronstein die Polymerisation der mit Holzöl getränkten oder überstrichenen Gegenstände vornehmen will, soll 100°, manchmal auch gegen 200° betragen. Das Verfahren gründet sich nach den in der Patentschrift gemachten Angaben auf die Eigenschaft des Holzöls bei Ausschluß von Oxydation durch Polymerisation derartig feste, unlösliche und widerstandsfähige Körper zu bilden, welche dann die damit überzogenen Gegenstände in der erwähnten Weise angriffssicher machen sollen. Falls nicht der Sauerstoff peinlichst ferngehalten wird, was kaum durchführbar ist, unterliegt es namentlich im Hinblick auf die Untersuchungen Fahrions über den Backprozeß keinem Zweifel, daß hier nicht allein die Polymerisation eine Rolle spielt, sondern daß ganz sicher teilweise Oxydation mitwirkt. Die Behauptung Kronsteins, sein Verfahren „unter Ausschluß von Oxydation" durchzuführen, ist daher sehr anzuzweifeln und wird gründlicher Nachprüfung kaum standhalten.

Die Anwendungsmöglichkeit des Kronsteinschen Verfahrens soll eine sehr vielseitige sein. Nach Kronstein ist es nicht allein zur Herstellung aller bereits bei der Beschreibung des Backprozesses erwähnten Gegenstände brauchbar, sondern soll sich auch zum Imprägnieren von Netzen und Tauen eignen. Ebenso soll sich dadurch auf Metall- oder Tongefäßen ein festhaftender Überzug erzeugen lassen, welcher gegen den Angriff von Säuren schützend wirkt. Die so aus Holzschliff, Karton, Papiermaché, Asbest, Asbestpappe, aus Fasermaterial, wie Tauen, Geweben, sowie aus Kork, Ton u. a. m. hergestellten Gegenstände haben die Eigenschaft, Nichtleiter der Wärme und der Elektrizität zu sein und keine Feuchtigkeit durchzulassen. Sie werden deshalb in der Elektrotechnik, in der chemischen Industrie, zur Linoleumfabrikation und als Schutz- und Dichtungsmittel für Heizröhren verwendet.

Vor Kronstein hatte bereits B. Politzer[1]) die Beobachtung gemacht, daß man Metalle durch Überziehen mit trocknenden Ölen und entsprechender Behandlung säurebeständig machen könne. Politzer gründet sein Verfahren freilich mehr auf das Festwerden der Ölüberzüge durch Oxydation als durch Polymerisation, da die Öle zur Beschleunigung des Erhärtens mit Trockenmitteln versehen und auch mit Sauerstoff oder Ozon behandelt werden sollen.

Nach Ch. Répin[2]) läßt sich geronnenes Holzöl nach dem Aufquellen in Petroläther leicht zerreiben und in solchem Zustande nach dem Verjagen des Quellungsmittels mit Guttapercha, Kautschuk u. dgl. vermischen. Da sich die Masse dann ebenso wie Kautschuk vulkanisieren lassen soll, dürfte festes Holzöl möglicherweise ein Streckungsmittel für Kautschuk sein.

Es gibt noch eine große Anzahl von Verfahren, nach denen für die verschiedensten Gebrauchszwecke plastische Massen hergestellt werden sollen, doch ist über ihre Tauglichkeit und ihre Benutzung in den verschiedenen Industrien wenig bekannt, weshalb von einer ausführlicheren Aufzählung Abstand genommen werden kann.

8. Wasserdichte Stoffe.

Wasserdichte Stoffe werden durch Tränken von Geweben mit Firnis und darauf folgendes Trocknen erzeugt. Sie sollen Menschen und

1) D.R.P. Nr. 95342, 1897. — 2) D.R.P. Nr. 106727, 1899.

Gegenstände gegen Regen und Nässe schützen. Wie beim Wachstuch erwähnt, reicht die Fabrikation wasserdichter Stoffe ziemlich weit zurück.

Die Herstellungsweise ist recht einfach. Gewebe werden durch eine Flüssigkeit gezogen, welche aus durch Erhitzen bis auf 300° gewonnenem verdicktem Leinöl, aus dem notwendigen Sikkativ, einer geringen Menge an Paraffin und genügend Verdünnungsmitteln, wie Benzin, Tetralin usw. besteht. Der Überschuß an Tränkungsflüssigkeit wird abgequetscht oder abgestreift und der Stoff dann bei höherer Temperatur bis zur Klebfreiheit getrocknet. Da jedesmal, um einwandfreies Durchtrocknen zu erzielen, nur ein ganz dünner Aufstrich aufgebracht werden kann, muß das Auftragen von Firnislagen öfter wiederholt werden. Für feine Stoffe, die zur Anfertigung von Regenmänteln, Kleidern usf. dienen, wird die trockne Ölschicht nach jedem Anstrich vollständig glatt geschliffen. Eine Schleifmaschine zu diesem Zwecke, die denjenigen sehr ähnelt, welche bei der Wachstuchherstellung im Gebrauch sind, hat H. Hansen[1]) bekannt gegeben. Das Öltuch wird zuerst um eine Schmirgelwalze mit grobem Schleifkorn, dann um eine Messerwalze mit Schraubenlinienmessern, darauf wieder um eine feinkörnige Schmirgelwalze und zuletzt abermals um eine Messertrommel mit längslaufenden, im Kreuz stehenden Messern geleitet. Die Schmirgelwalzen laufen in der Richtung des Stoffes, jedoch mit größerer Geschwindigkeit als dieser, die Messertrommeln drehen sich dagegen mit hoher Umdrehungszahl der Bewegungsrichtung des Gewebes entgegen. Verschiedene Bürstenwalzen beseitigen den abgeschliffenen Staub. Da das Ölzeug während des Schleifens meistens angefeuchtet werden muß, schließt sich eine kleine Trockenkammer behufs Entfernung des darauf verbliebenen Wassers an die Maschine an. Die Kunzendorfer Werke, Fabrikation wasserdichter Stoffe, G. m. b. H.[2]), haben zur Herstellung von Billrothbattist in endlosen Bahnen die Einrichtung geschaffen, daß das Gewebe nach dem Durchlaufen durch den Trog mit der Auftragsflüssigkeit und nach dem Abstreifen des an den beiden Flächen haftenden Überschusses daran von Spannkloben, die seitwärts zu beiden Seiten an Seilen festgeklammert sind, gefaßt, dadurch bis etwa 30 m Länge vorwärtsgezogen und gespannt und schließlich nach dem Abtrennen von dem Stoffballen in geeigneter Weise in der Trockenkammer an Rundeisen senkrecht hängend unter verbleibender Spannung zum Trocknen befestigt wird. Die oft störende Klebrigkeit der Ölzeuge soll nach den Angaben, die im D.R.P. Nr. 65349 enthalten sind, durch Bestreichen mit einer Mischung von Leinölfirnis, Benzin, Bleiglätte und Ammoniak beseitigt werden können.

Eine weitere bekannte Bereitungsweise wasserdichter Stoffe ist das Durchtränken der Gewebe mit Tonerdeseife. Man zieht das Zeug durch eine starke Seifenlösung und behandelt es mit einer Auflösung von essigsaurer Tonerde nach, wodurch sich Tonerdeseife auf den Fasern ablagert und diesen wasserabstoßende Eigenschaften verleiht. Das Verfahren hat man durch Anwendung elektrischer Ströme, die man während der Bildung der unlöslichen Seife mit diesem Zwecke besonders angepaßten Einrichtungen hindurchschickt, zu verbessern gesucht[3]). Auch durch Tränken der Gewebe mit einer Auflösung von Aluminiumseife in flüchtigen Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff[4]) erreicht man das gewünschte Ziel.

---

1) D.R.P. Nr. 315831, 1918. — 2) D.R.P. Nr. 305918, 1917. — 3) A. O. Tate, Am. P. Nr. 933861 u. Gummiztg. **36**, 638—40. — 4) Am. P. 1397738 von A. Mohn.

9. Wachstuche.

Wachstuch nennt man Gewebe, die mit Ölfarbenanstrichen versehen und dadurch für Flüssigkeiten usw. undurchdringlich geworden sind.

Die Geschichte des Wachstuchs reicht ziemlich weit zurück. Bereits im 17. Jahrhundert hat in England eine Anzahl von Leuten, mit J. J. Wolfen beginnend, Patente, was dort damals schon möglich war, auf Verfahren genommen, um Stoffe zwecks Wasserdichtmachung mit Ölen zu bestreichen. Die Rohstoffe für diese Industrie standen wohlfeil zur Verfügung, und es bestand nach diesen Dingen ein gewisses Bedürfnis. Im Jahre 1754 errichtete N. Smith in London eine Wachstuchfabrik, die 1794 durch Feuer vollständig verwüstet wurde[1]) und erst 1824 wiedererstand. Aus dem Jahre 1763 stammt auch ein englisches Patent Nr. 787 von Smith, durch das er die Zusammensetzung seiner Auftragsmasse, welche aus Leinöl, Bienenwachs, Harz, Teer und Spanischbraun bestand, schützen ließ. Die Gewebe überstrich man mit der eben genannten Überzugsfarbe, die im heißen Zustande angewendet wurde. In der Patentschrift von Smith erscheint übrigens zum ersten Male der Name Wachstuch auf der Bildfläche, aber in einer Form, welche darauf schließen läßt, daß es sich um eine Bezeichnung handelte, die 1763 schon gang und gäbe war. Damals wurden übrigens nur Gewebestücke von geringen Ausmaßen zu Wachstuch verarbeitet. Die ganze Fabrikation war anfangs recht langwierig, da nach jedem der mehrfach aufzutragenden Anstriche gewartet werden mußte, bis er bei gewöhnlicher Temperatur trocken geworden war. Zur Verzierung wurden zum Schluß mit Hilfe von Druckblöcken bunte Muster von Hand aufgedruckt. 1782 bestand in Bristol am Temple Gate die durch den Maler John Hare ins Leben gerufene Firma Hare a. Cie. als Wachstuchfabrik. Wie aus Anzeigen einer Zeitung vom Jahre 1788 hervorgeht, befaßte sich dort eine Gesellschaft Hare a. Withers, welche mit der eben erwähnten wohl identisch gewesen sein dürfte, damit, alte bemalte Gewebe durch Überarbeitung und neuen Musteraufdruck wieder aufzufrischen. Das damalige Wachstuch, dessen Fabrikation durch eine Abgabe an die Regierung belastet war, muß also ziemlich teuer gewesen sein; denn sonst hätte sich eine derartige Maßnahme wohl kaum gelohnt, da bei der alten Ware doch nur das Gewebe mit einem schadhaften Überzuge zur Verfügung stand. Angeblich kostete neue Ware $7^1/_2$ und aufgearbeitete dagegen $2^1/_2$ Schillinge für 1 Yard.

Die zur Herstellung von Wachstuch bestimmten Gewebe versieht man meistenteils nur mit einem einseitigen Überzuge, so daß die Unterseite also ungeschützt verbleibt. Die zur Bekleidung von Fußböden bestimmte Ware wird jedoch, ebenso wie das beim Linoleum üblich ist, mit der notwendigen Rückseitenfarbe bedeckt. Als Träger für die Ölfarbenschicht können Stoffe aller Art genommen werden. Am häufigsten trifft man auf Baumwolle in allen Formen mit glatter oder mit aufgerauhter Fläche. Die kräftige Jute wählt man dagegen für stark beanspruchte Bodenbeläge. Die Gewebe müssen fest gewebt sein, damit sie sich bei dem während des Durchlaufens durch die Arbeitsmaschinen stattfindenden Zuge nicht übermäßig recken, wodurch sonst die Farbschicht platzen könnte. Wachstuch wird einfarbig glatt mit oder ohne Musteraufdruck oder genarbter Oberfläche erzeugt. Es ist leicht zu säubern, da es undurchlässig für Wasser ist und

1) Kunstst. 1919, **9**, 327.

keinen Schmutz aufsaugt, wodurch es gesundheitsförderlich wirkt. Es läßt sich biegen und falten, ohne zu brechen oder abzublättern und stellt gewissermaßen einen Ölfarbenüberzug dar, der nach Belieben abgehoben und wieder aufgelegt werden kann. Die Verwendung des Wachstuchs ist recht vielseitig. Tische, Wände, Fußböden usf. werden damit versehen. Als Ledeersatz verziert es Stühle, Sessel, dient für Bucheinbände, Kinderwagendächer und für viele andere Zwecke. Die guten Eigenschaften verdankt das Wachstuch der Verwendung von polymerisiertem Leinöl, dem sogenannten englischen Öle. Beim Kochen[1]) des Leinöls, das dabei keine Ausfladungen zeigen darf, also schleimfrei sein muß, hält man Temperaturen von 250 bis 300° während einer Zeitspanne von 6 Stunden und länger inne. Die Firniskocherei, bei der auf Feuersicherheit das größte Augenmerk gerichtet werden muß, gleicht der unter Linoleum beschriebenen fast vollständig. Sie liegt von den übrigen Gebäuden, um diese im Falle eines Brandes nicht zu gefährden, möglichst abgesondert. Öldämpfe von 300° können bei Luftzutritt von selbst entflammen. Die Bereitung des Firnisses wird, da sich Anlagen mit überhitztem Wasser der hohen Einrichtungskosten wegen noch nicht genügend eingeführt haben, meistens mit direkter Feuerung besorgt. Nach ausreichendem Ablagern wird der Firnis, der sich dann entsprechend geklärt und manche Unreinlichkeit abgesetzt hat, mit den Farb-, den Füll- und den Trockenstoffen in Rührbottichen, Rührtrommeln oder in Knetmaschinen gehörig durchgemischt, um sodann als Ölfarbe auf Trichtermühlen und auf Farbenreibmaschinen mit Hartguß- oder Porphyrwalzen feinst gemahlen zu werden, damit darin keine fühlbaren Farbkörnchen mehr enthalten sind. Die Ansprüche in bezug auf Kornfeinheit richten sich nach dem Verwendungszweck, da an die ersten unmittelbar am Stoff befindlichen Anstriche geringere Anforderungen gestellt werden als an die letzten äußeren Deckschichten. Zur Verdünnung der dickflüssigen Ölfarben nimmt man Benzin oder Tetralin.

Die Gewebe werden, falls gewünscht, vorher geeignet angefärbt und trocken durch Hinwegziehen über Messerschneiden von Knoten und störenden hervorragenden Fasern befreit. Die Arbeit des Abschabens geschieht maschinell, und außer den Messerwalzen sind dazu Schmirgelzylinder gewöhnlich ebenfalls vorhanden. Eine derartige Reinigungsmaschine, die beispielsweise[2]) mit einer mit 8 scharfen Messern besetzten sich schnell drehenden Trommel ausgestattet ist und gegen welche mit Hilfe von Leitwalzen die Stoffbahn gespannt wird, erscheint besonders zweckmäßig, da die Messer, um Stumpfwerden zu verhüten, durch Gegenlaufen an eine Schleifvorrichtung während des Ganges der Maschine fortdauernd geschärft werden. Nach dem Putzen gelangen die Gewebe zur Streichmaschine, siehe Abb. 13, welche eine solche der Radebeuler Maschinenfabrik Aug. Koebig, G. m. b. H., wiedergibt. Hier werden die auf eine Holzhülse zu Ballen aufgerollten Stoffe auf eine vor der Maschine befindliche und leicht gebremste Vierkantwelle geschoben, unter Spannung abgewickelt und von einer auf der anderen Seite laufenden Walze mit Kratzenbelag unter einem Streichmesser hindurchgezogen. Das letztere kann durch ein Handrad mit nach Wunsch veränderlicher Neigung auf ein zwischen zwei Walzen ausgestattetes endloses Gummituch niedergedrückt werden. Die Auftragmasse wird vor dem Messer auf den Stoff gegossen und je nach der Kraft, mit

1) Durst, Kunstst. 9, 121. — 2) D.R.P. Nr. 167303 Radebeuler Maschinenfabrik Aug. Koebig.

welcher dieses in regelbarer Weise angepreßt wird, wird eine mehr oder minder dicke Schicht aufgebracht. Begrenzungsbleche zu beiden Seiten des Messers verhindern ein Herunterlaufen der Masse von der Bahn und ein Beschmutzen des Gummituches und halten am Rande einen schmalen Gewebestreifen unbedeckt. Anfangs werden die Tuchbahnen, um sie steifer zu machen, um die Poren zu schließen und Einschlagen oder zu tiefes

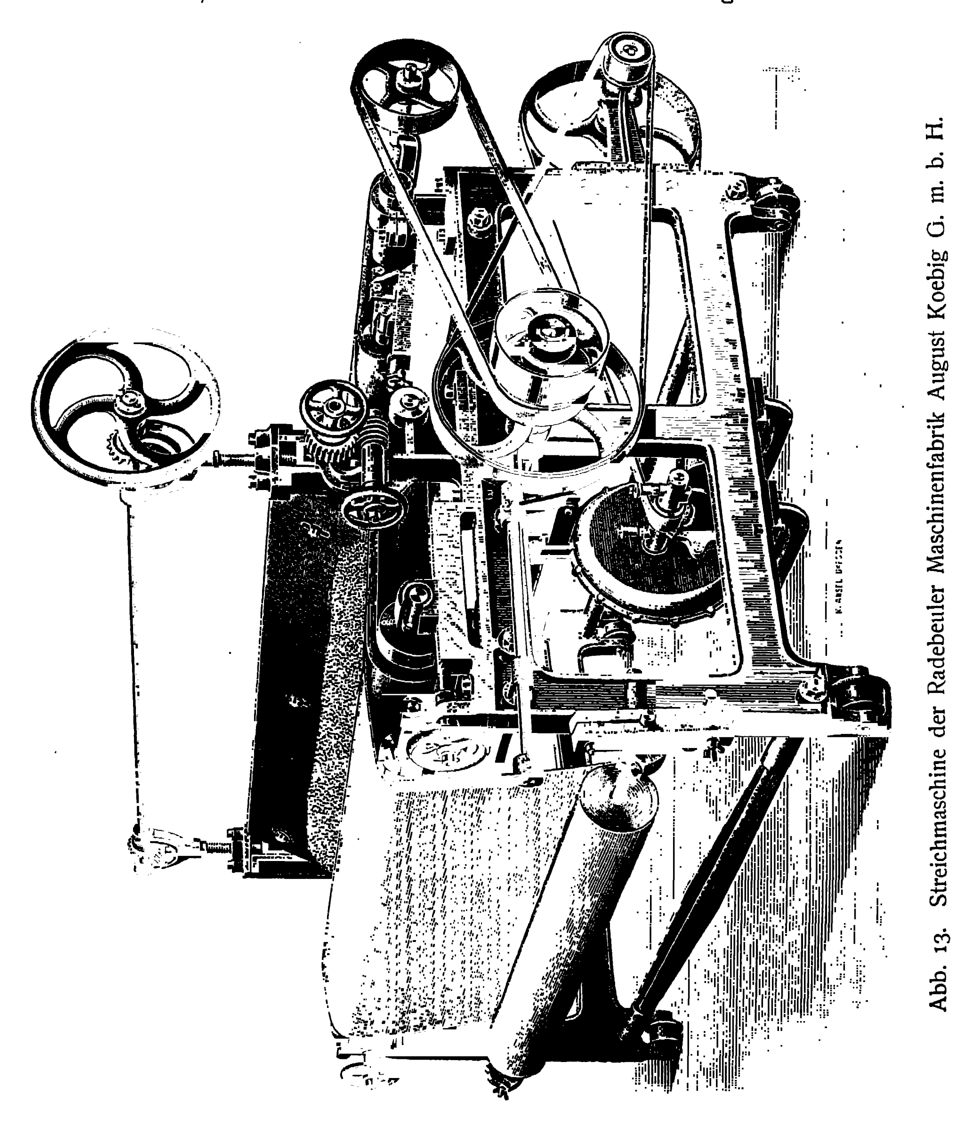


Abb. 13. Streichmaschine der Radebeuler Maschinenfabrik August Koebig G. m. b. H.

Eindringen der nachfolgenden Ölfarbenanstriche in das Zeug zu verhüten, mit einer wäßrigen Auflösung von Stärke, Leim, isländischem Moos und ähnlichen Materialien, der zum Geschmeidigmachen Firnis beigemengt ist, bestrichen und über Nacht zum Trocknen in auf 50—90° geheizte hohe Trockenkammern, von denen eine entsprechende Anzahl vorgesehen ist, auf Holzrollen in langen Falten eingehängt. Die Arbeit des Vorwärts-

schiebens der Falten und des Füllens des Trockenhauses wird entweder von Hand oder mit eigens dafür geschaffenen mechanischen Vorrichtungen besorgt. Eine besondere Auswickelmaschine schafft hinterher das trockne vorbehandelte Gewebe aus dem Trockenraum heraus und rollt es wieder auf, damit es aufs neue von der Streichmaschine mit Ölfarben aus starkem Firnis, Trockenmitteln[1]), Kreide, Kaolin oder Farben und Benzin als Verdünnungsmittel überkleidet werden kann, um darauf dem Trockenhause für eine Reihe von Stunden zugeführt zu werden. Nach abermaligem Herausnehmen aus der Kammer schickt man den Stoff zum Abschleifen entstandener Unebenheiten durch eine Schleifmaschine. Durch die Abb. 14 wird eine Bauart der Radebeuler Maschinenfabrik Aug. Koebig, G. m. b. H., versinnbildlicht. Der wichtigste Teil ist der Schleifzylinder, auf dem eine Anzahl von Reihen aus natürlichem Bimsstein befestigt ist. Das Gewebe läuft über verschiedene Leitwalzen durch die Maschine und wird dabei gegen die schnell umlaufende Schleiftrommel mit Spannung gedrückt. Vorhandene Bürsten sorgen für die Entfernung des entstandenen Staubes. Weitere Überzüge mit Ölfarbe nebst nachfolgendem Trocknen und Abschleifen der Rauhigkeiten werden je nach Erfordernis gegeben, und zwar kommt man in der Regel mit 3—5 Aufstrichen aus. Da nämlich jede Schicht, ehe die nächste aufgetragen werden darf, vollständig durchgetrocknet sein muß, weil anderenfalls Runzelbildung und Nachkleben zu befürchten ist, können die Lagen jedesmal nur ganz dünn genommen werden, da sie außerdem sehr schnell und möglichst schon während der Nacht durchtrocknen sollen. Die Gewebe werden häufig vor dem Bestreichen kalandert, namentlich die starke Jute wird immer dieser Vorbehandlung unterworfen. Die Handarbeit, bei der auf Spannrahmen befestigte Gewebe mit Überzügen versehen wurden, ist durch die Maschinen fast ganz ausgeschaltet worden. Die Ware wird, wenn sie die richtige Stärke erlangt hat und nicht einfarbig verbleiben soll, mit bunten Mustern bedruckt und zum Abschluß mit einem Lacküberzug versehen. Zum Aufdruck dienen Rotationsdruckmaschinen mit Kupferwalzen, in welche das Muster eingegraben ist, oder solche mit Holzwalzen, die mustergemäß mit Stiften, Bändern usw. aus Messing erhöht besetzt sind. Für abgepaßte Ware, wie Teppiche, Vorleger usf. dient der Handdruck. Dabei werden auf Drucktischen mittelst Spindeldruck Blöcke aus Birnbaumholz, die das Muster in Messing tragen, nach dem Aufnehmen der Druckfarbe auf das Wachstuch gepreßt und dann vorsichtig abgehoben. Wenn auf diese Weise der Druck von Hand vollzogen ist, wird die Ware mit einer Gabel oder einer ähnlichen geeigneten Vorrichtung hochgehoben und über Rollen zum Trocknen aufgehängt. Für die Erzeugnisse, die zum Ersatz und zur Nachahmung von Leder bestimmt sind, werden Glätt- und Prägekalander benutzt, um dem Wachstuch Narbungen und Mustereinpressungen zu verleihen.

10. Linoleum.

Linoleum[2]) ist eine Fußbodenbekleidung in Gestalt eines kräftigen Jutegewebes, welches an der Oberseite mit einer Schicht plastischer Masse, die durch Verkneten von Kork- oder Holzmehl, Farben und einem Linoxynharzgemisch erhalten wird, bedeckt, an der Unterseite dagegen meist durch

---

1) Für weiße Töne Kobaltresinat und -linoleat, für sonstige Blei- und Manganresinat. — 2) Chem. Ztg. 1923, **47**, 749; Seifens.-Ztg. 1924, **51**, Nr. 29—51.

einen Ölfarbenanstrich geschützt ist und in breiten langen Bahnen erzeugt wird.

Der Vorläufer des Linoleums war das Wachstuch, welches aber nur, wie dies in seiner Herstellungsart begründet liegt, in mäßiger Dicke geliefert werden kann und daher größerer Beanspruchung nicht gewachsen

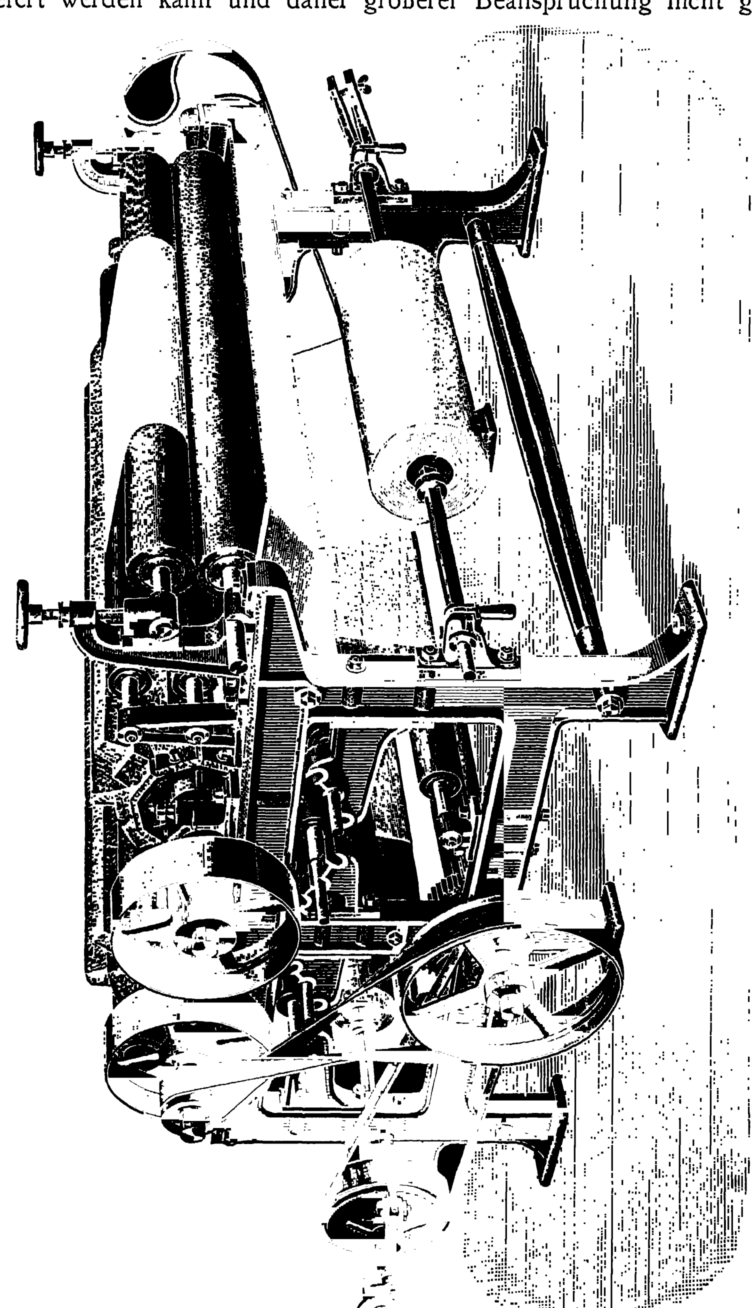


Abb. 14. Wachstuchschleifmaschine der Radebeuler Maschinenfabrik Aug. Koebig G. m. b. H.

ist. Es mußte daher als ein Fortschritt begrüßt werden, als das Kamptulicon auf dem Markte erschien, bei dessen Erzeugung das bisherige Verfahren des Aufstreichens von Ölfarbenschichten auf die Gewebe gänzlich verlassen und in Wiederaufnahme einer Anregung von J. Pickersgill (Engl. Pat. Nr. 7178 von 1836) zum Aufwalzen einer elastischen Mischung aus Korkmehl, Erdfarben und Kautschuk von E. Galloway gegriffen wurde. Durch englisches Patent Nr. 10054/1844 ließ sich Galloway seine Arbeitsmethode schützen. Im Laufe der Zeit wußte sich das Kamptulicon die Gunst des Publikums zu erringen, und Galloways Gedanke wurde von anderen Erfindern, z. B. von W. R. Jeune (E. P. Nr. 1387/1861) und von J. F. Williams (E. P. Nr. 1580/1861), aufgenommen und ausgebaut. Der Kautschuk aber, für den man nach seiner Entdeckung lange keine besondere Verwendung hatte, war durch die Auffindung der Vulkanisation durch Ch. Goodyear und Th. Hancock, welche diese durch Erhitzen des mit Schwefel gemischten Kautschuks bewerkstelligten, und ferner durch A. Parkes, der die Kautschukgegenstände in Chlorschwefellösungen tauchte, allmählich ein sehr gesuchtes Material geworden. Die Gummiindustrie nahm somit einen gewaltigen Aufschwung, als dessen Folge sich eine starke Nachfrage nach Rohgummi und ein Anziehen des Preises desselben einstellte. Da die Kamptuliconindustrie darunter sehr zu leiden hatte, mußte nach einem billigeren Ersatzmittel für Kautschuk gesucht werden, ein Bestreben, dem die Entstehung der Linoleumindustrie zu danken ist. Wenn es nun auch sicherlich nicht leicht ist, einen Stoff zu finden, dessen Eigenschaften mit denen des Kautschuks einen Vergleich aushalten können, so erkannte doch Frederick Walton, daß das oxydierte Leinöl für manche Zwecke, die nicht so hohe Anforderungen in bezug auf Elastizität stellen, wie beispielsweise dies besonders bei der Anfertigung von Fußbodenbelägen der Fall ist, als Helfer in der Not einspringen könne. Zur Gewinnung des Linoxyns ließ er (E. P. Nr. 209/1860) mit Trockenmitteln versetztes Leinöl zuerst eine Voroxydation durchmachen, indem er es in warmem Zustande aus etlicher Höhe in feine Strahlen zerteilt bei gleichzeitiger Belichtung zu wiederholten Malen hintereinander durch die Luft zwecks Sauerstoffaufnahme regnen ließ. Wenn das Öl dann genügend eingedickt war, lief es in Tröge, in welche mit Geweben bespannte Metallrahmen zwecks Benetzung der Tücher mit Firnis getaucht wurden. Behufs Antrocknens der aufgenommenen Ölmenge wurden die Rahmen nach dem Herausheben aus den Firniskästen in einer geheizten Kammer, in der die ganze Einrichtung aufgestellt war, 24 Stunden lang der Einwirkung der Luft überlassen. Darauf wurde der geschilderte Vorgang tagtäglich mit dem gleichen Erfolge so oft wiederholt, bis sich eine starke Linoxynschicht auf den Geweben gebildet hatte. Ein derartiges Verfahren war natürlich wenig zweckmäßig, da sich das tägliche Anheben und Niedersenken des Rahmens infolge des stets an Gewicht wachsenden Ansatzes von oxydiertem Öl viel zu teuer stellte. Deshalb wurde es dahin abgeändert, daß die in einem geheizten Hause fest ausgespannten Baumwolltücher mittelst eines darüber hinwegfahrenden Wagens in bestimmten Zeitabständen von oben überflutet wurden, eine Arbeitsweise, die ein sehr gleichmäßiges Linoxyn unter leicht einzuhaltenden Bedingungen liefert[1]). Dementsprechend hat sie eine große Verbreitung und allgemeinen Eingang in den Linoleumfabriken gefunden, während über Erfolge des Eindickens von heißem Leinöl mittelst

[1]) Am. Pat. Nr. 153867, 1874.

Verstäubung durch schnell umlaufende Schaufelräder in gut belichtete und gelüftete Kammern (E. P. Nr. 2845/1872) nichts bekannt geworden ist. Das Arbeiten mit Oxydationshäusern hat aber einen nicht zu leugnenden Nachteil. Da die Dauer des Prozesses etwa 4 Monate in Anspruch nimmt, ist während dieser Zeit die gesamte entstandene Linoxynmenge festgelegt und kann nicht verwendet werden. Hier suchte Walton Abhilfe zu schaffen, indem er das anfangs (E. P. Nr. 209/1860) erwähnte, durch Versprühen in Luft voroxydierte Leinöl mit Kreide und Bleiglätte vermischt (E. P. Nr. 7126/1894 u. D.R.P. Nr. 83584) in liegenden geheizten Trommeln unter Lufteinleiten stark durchrührte. Es verwandelte sich dadurch in eine gelbe zähe Masse, die nach dem Abfüllen in Kästen für einige Tage in einem mäßig erwärmten Trockenofen nachbehandelt wurde. Von J. und Ch. Bedford, die ein ziemlich ähnliches, brauchbares Oxydationsverfahren (E. P. Nr. 7742/1893) ersonnen haben, wird freilich Walton der Vorwurf gemacht, er habe sich nach dem Bekanntwerden mit ihrer Methode die Früchte ihrer Arbeit angeeignet. Übrigens gelang es bereits im Jahre 1871 E. J. W. Parnacott, durch hohes Erhitzen und Lufteinblasen Leinöl in den festen Zustand zu bringen, eine Erfindung, die ihm der Kamptuliconfabrikant C. Taylor abkaufte und dann praktisch verwertete. Die erste Linoleumfabrik wurde jedenfalls schon 1864 von Walton, der seine Arbeitsweise in den englischen Patentschriften Nr. 3210/1863 und Nr. 2620/1872 niederlegte, in Staines bei London errichtet. Fast gleichzeitig bestand die Patent Floorcloth Company in Bradford bei Manchester, welche nach dem Verfahren von J. H. Kidd und J. Ch. Mather (E. P. Nr. 2340/1864; Nr. 768/1865 und Nr. 3370/1865) ein linoleumartiges Erzeugnis herstellte. Die Verfestigung des Leinöls wurde durch starkes Erhitzen herbeigeführt[1]).

Die Eigenschaften des Linoleums haben viel zu seiner Verbreitung und Wertschätzung beigetragen. Es hat eine glatte, porenlose Oberfläche, die durch Abwaschen leicht zu reinigen ist und an der sich deshalb bei richtiger Behandlung und Pflege keine Krankheitserreger festsetzen können. Die dem Linoleum eigene Elastizität gewährt eine gute Schalldämpfung und setzt einer schnellen Abnutzung durch starken Verkehr und damit einem übermäßigen Verschleiß ein wirksames Hindernis entgegen. Auch sonst bringt ein Linoleumbelag einen angenehmen Eindruck auf das Auge hervor, namentlich seitdem es gelungen ist, vollkommen teppichartige Wirkungen durch entsprechende Musterung zu erzielen.

Man fertigt Linoleum gewöhnlich in 2 m, seltener in 1,80 m oder gar 3 m breiten Bahnen an, wobei man Stärken von 1,8—10 mm bevorzugt und als Stücklänge gewöhnlich 30 m wählt. 1 qm der gangbarsten Sorte einfarbiger und 3,6 mm dicker Ware wiegt rund 4,5 kg, wobei davon auf die Deckmasse gegen 4 kg entfallen, während ungefähr je 0,25 kg auf das Jutegewebe und die schützende Rückseitenfarbe zu rechnen sind.

Es werden verschiedene Abarten von Linoleum hergestellt. Außer dem einfarbigen, das in roten, braunen, grünen, grauen Tönungen in den Handel gelangt, ist der Granit, eine Nachahmung gekörnter Naturgesteine, zu erwähnen. Werden solche Körner beim Auswalzen zu langen schmalen Streifchen ausgezogen, so hat man gemasertes Linoleum vor sich. Das Inlaid, die durch und durch gemusterte Ware, bei welcher also das Muster nicht

1) Ausführlichere geschichtliche Mitteilungen in F. Fritz, Sechzig Jahre Linoleumfabrikation, Augsburg 1925. S. 1—24.

lediglich aufgedruckt, sondern von der Oberfläche bis zum Grundgewebe durchdringt und deshalb durch Abnutzung nicht verschwinden kann, ist am teuersten und sehr begehrt.

Als Hauptrohstoffe für die Linoleumerzeugung kommen der Kork, das Holzmehl, Farben, Jutegewebe, Leinöl, Kolophonium und Kaurikopal in Betracht.

Der Kork[1]) stellt die Rinde der immergrünen Korkeiche Quercus suber L. und anderen Korkeichenarten dar, welche hauptsächlich in Algier, Marokko, Spanien und Portugal wachsen. Bis der Baum brauchbaren Kork in verwendbarer Stärke liefert, vergeht eine Anzahl von Jahren. Die Linoleumindustrie benutzt erstens einmal die bei der Korkstopfenfabrikation entstehenden Abfälle. Da diese aber bei weitem an Menge nicht hinreichen, um den vorhandenen Bedarf zu decken, so werden gleichfalls ganz bedeutende Quantitäten an Korkplatten verarbeitet. Der Kork wird nach vorhergehender Aussiebung von Sand und nach dem Beseitigen von Eisenteilen durch Magnete mit Hilfe von Korkbrechern oder Schlagkreuzmühlen vorzerkleinert und dann auf Getreidemühlen ähnlichen, horizontalen Mühlen mit Oberläufersteinen gemahlen und darauf gesichtet. Das genügend fein ausgefallene Mehl wird in Säcke gefüllt, während die gröberen Teile auf die Mahlsteine zurückbefördert werden. Beim Mahlen erleidet man einen Verlust von rund 15 Proz. an Sand, Staub usw. Ein Mahlgang von 1370 mm Steindurchmesser vermag bei 130 Umdrehungen in der Minute gegen 110 kg Korkmehl stündlich zu leisten. Die feine Körnung, die durch Siebe Nr. 32 bis 34 gegangen ist, ist für bessere Ware im Gebrauch, während für mindere Sorten gröberes Mehl, wie es von Sieben Nr. 26—28 geliefert wird, verarbeitet wird. Korkmehl nimmt man mit geringfügigen Ausnahmen gegenwärtig wohl allein für einfarbiges Linoleum, aber selten ohne jeglichen Holzmehlzusatz.

Holzmehl wird aus Tannenholzspänen gewonnen, die, durch eine Schlagkreuzmühle gesandt, dann gleich dem Kork auf Mühlsteinen zerrieben und schließlich gesichtet werden. Es soll ganz weiß, leicht, weich und geschmeidig, wollig, aber nicht splitterig und durch Siebe Nr. 55 getrieben sein. Granit-, Inlaid- und gemasertes Linoleum enthält Holzmehl, da sich nur damit helle, leuchtende und warme Farbentöne schaffen lassen, während die Oberfläche zugleich eine schöne Glätte und guten Glanz annimmt.

Der Bedarf an Farben für die Linoleumindustrie ist ganz beträchtlich. Zur Hauptsache werden Erdfarben, wie Ockerarten, Eisenoxydrot, ferner aber ebenfalls künstliche Farben, wie Lithopone, Chromgelb, Chromorange, Chromgrün, Pariserblau, Ultramarinblau, Kienruß, rote und sonstige Lackfarben der Linoleummasse[2]) beigemengt. Sie müssen trocken, fein gemahlen, hitzebeständig, lichtecht, unempfindlich gegen Säuren sein und dürfen keine schädlichen Stoffe, wie Mangan-, Zink-, Magnesiumoxyd usw. aufweisen.

Die aus Indien von Corchorus capsularis usw. stammende Jute wird im allgemeinen von den Werken bereits als fertiges Gewebe bezogen. Dieses soll der bei der Verarbeitung auftretenden starken Spannung gut widerstehen, also hohe Zugfestigkeit zeigen, soll gleichmäßig und knotenfrei sein und in möglichst langen fortlaufenden Stücken, von denen solche zu 2000—3000 m Länge beliebt sind, nahtlos geliefert werden. Die Stärke

1) A. Klauber, Die Monographie des Korkes, 1920. — 2) Kunststoffe 1921, **11**, 89—90 und Farbenztg. 1923/24, **29**, 1357 u. 1410.

des Jutegewebes beträgt 1 mm, auf 1 qdm entfallen etwa 53 Schuß- und 33 Kettenfäden, doch werden auch andere Zahlenverhältnisse angetroffen. Ein laufendes Meter hat bei 2 m Breite ein Gewicht von etwa 540—600 g.

Der Kaurikopal [1]) ist ein im Erdboden Neuseelands gefundenes rezentfossiles Harz, das der Kaurifichte, Dammara australis, die gegenwärtig dort noch wächst, aber an anderen Stellen, als wo der Kauri gegraben wird, da die Wälder, welche das fossile Harz lieferten, längst untergegangen sind. Kaurikopal besteht nach den Untersuchungen von A. Tschirch und B. Niederstadt [2]) aus ätherischem Öl, Resen, verschiedenen Harzsäuren und einem Bitterstoff. Für die Zwecke der Linoleumfabrikation kommen des niederen Preises wegen, der dafür angelegt werden kann, nur mindere Sorten, kleine Stückchen und Abschabsel in Frage.

Vom Kolophonium (Bd. I, S. 299, 300) bedient man sich der Sorten F oder G. Das Harz wird gewöhnlich aus Amerika bezogen, doch gelangt man mit französischem, spanischem und sogar mit griechischem Harz ebensogut zum Ziel.

Das edelste Rohmaterial ist aber unzweifelhaft das Leinöl, welches bereits Bd. II, S. 368 zur Genüge beschrieben wurde. Die Eigenschaft des Leinöls, durch Einwirkung des Luftsauerstoffs in das hochelastische Linoxyn überzugehen, machte die Linoleumherstellung überhaupt erst möglich. Um dem Ausdruck zu verleihen, hat man für den Fußbodenbelag auch den Namen Linoleum ersonnen, indem man die zuerst dafür gewählte Bezeichnung Kampticon wieder verwarf.

Da sich das Eintrocknen des rohen Leinöls zu langsam vollzieht, muß das Öl vorerst in sich schneller oxydierenden Firnis verwandelt werden. Die Linoxynbereitung zerfällt infolgedessen in zwei Teile, in die Firniskocherei und in die Oxydation.

Das Leinöl geht den Linoleumfabriken von den Ölmühlen in bis zu 18 t fassenden Kesselwagen oder in Fässern zu und wird sogleich nach dem Eintreffen in Behälter von großer Fassungskraft umgefüllt, damit es darin durch Ablagern blank werde und Schleimstoffe, Wasser und Schmutz absetzen könne. Heutzutage muß freilich aus wirtschaftlichen Gründen von längerer Ablagerung durchweg Abstand genommen werden. Daher wird das Öl bald nach dem Einlangen verarbeitet, was ohne besondere Vorbehandlung geschieht. Eine Reinigung oder Raffination wird also unterlassen, da eine solche hier kaum nennenswerte Vorteile bieten würde. Mittelst Rohrleitungen fließt das Leinöl der Ölkocherei zu. In dieser hat eine Reihe entsprechender eiserner Kochkessel (vgl. Abb. 15), die 1000—3000 kg Öl aufnehmen können und mit einem Rührwerk, einer Haube und einem Dunstabzugsrohr ausgestattet sind, Aufstellung gefunden. Die Beheizung der Kessel, welche gewöhnlich noch mit direktem Kohlenfeuer bewirkt wird, geschieht der verringerten Feuersgefahr wegen von einem anderen von der Kocherei durch eine Mauer getrennten Raume aus. Nach dem Füllen der Kessel wird vorsichtig angeheizt und nach dem Erreichen von etwa 135°, bei welcher Wärme die im Öl befindliche Feuchtigkeit unter Schäumen zu entweichen beginnt, werden unter ständigem Rühren 2 Proz. an Bleiglätte oder Mennige zugesetzt. Damit sich nun die schweren Bleioxyde nicht etwa zu Boden setzen und dort anbrennen, ist das Rührwerk mit schweren eisernen Ketten versehen, die auf dem Kesselboden schleifen

1) Seifensiederztg. 1916, **43**, 1197 u. Farbenztg. 1911/12, **17**, 1944. — 2) Arch. d. Pharm. **239**, 145.

und alles dahin Gelangende aufwirbeln. Allmählich, sowie die Gefahr des Überkochens schwindet, wird die Temperatur auf 180° gesteigert, was eine Zeitspanne von 2—4 Stunden erfordern dürfte, und sodann für weitere 2 Stunden beibehalten. Nach dem Verlöschen des Feuers kühlt der entstandene Firnis ganz langsam ab. Wenn er nur noch mäßig warm ist, läßt

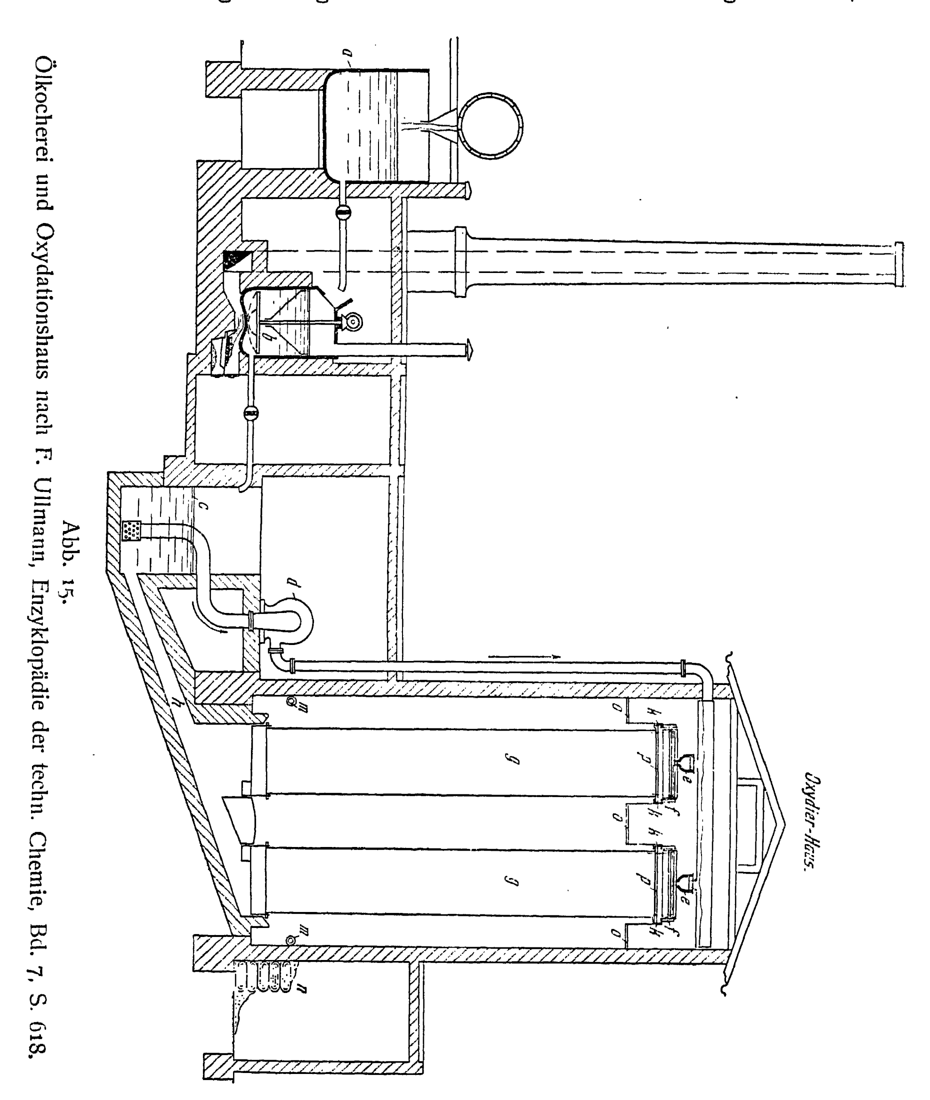


Abb. 15.
Ölkocherei und Oxydationshaus nach F. Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 7, S. 618.

man ihn in Vorratsgefäße oder in die Speisegruben c der Oxydationshäuser laufen. Von hier aus befördert ihn eine Pumpe d durch gußeiserne Rohre von 150 mm Durchmesser in einen das Oxydationshaus quer durchziehenden Verteilungskasten e, durch dessen Ausläufer er dem Rieselwagen f zuströmt. Durch die ganze Länge des Oxydationsraumes oben sind in einem gegenseitigen Abstande von etwa 2 m eiserne Träger k eingezogen, auf denen die Schienen für die Räder des Wagens f befestigt sind und dieser

selbst daher mittelst Kettenzuges entlanggleiten kann. Durch Drehen an der Winde i unten vermag man somit den Wagen nach Belieben vorwärts oder rückwärts in Bewegung zu setzen. Auf den Trägern k sind ferner gußeiserne Formstücke mit kammartigen Einschnitten angeschraubt, in denen im Abstande von je 5 cm Flacheisen hochkant gelagert sind und

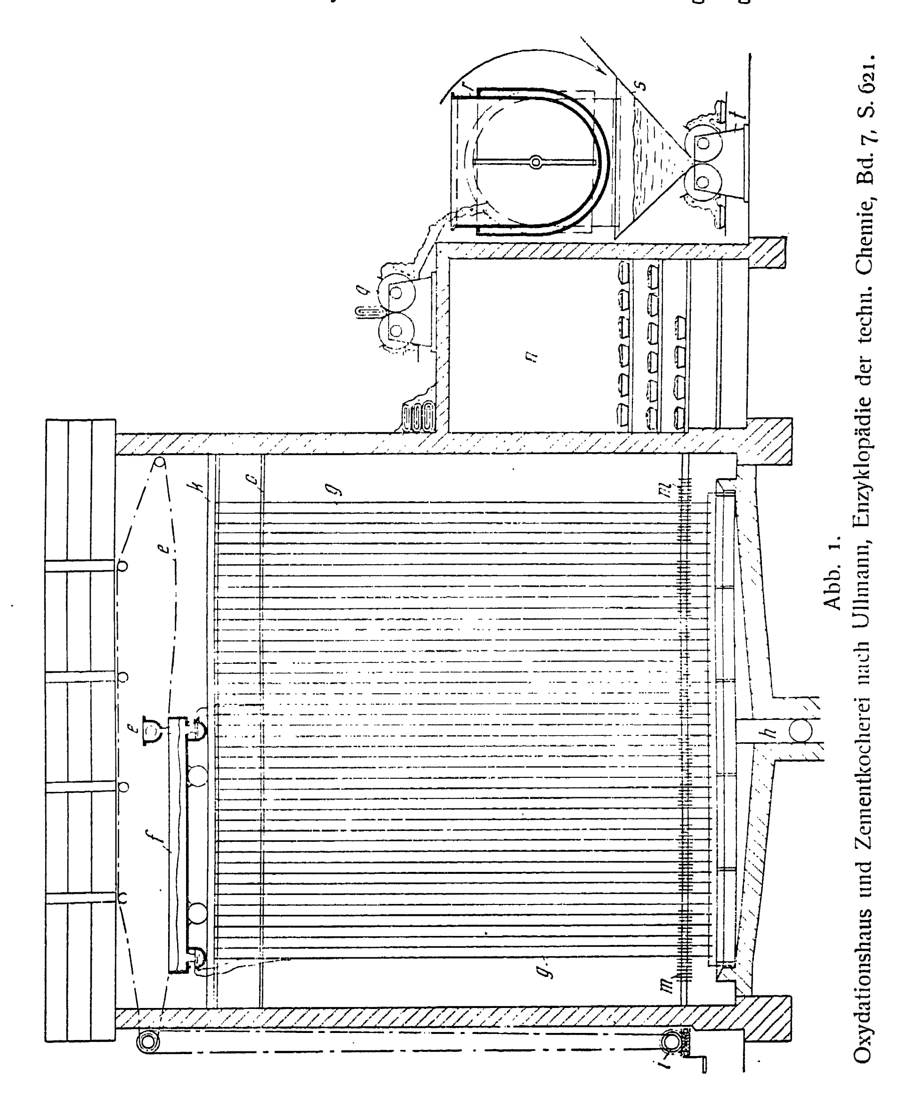


Abb. 1.
Oxydationshaus und Zementkocherei nach Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 7, S. 621.

verbindend quer von dem einen Träger zum andern reichen. Von diesen Flacheisen hängen 85 cm breite Nesselbahnen g gegen 6 m tief herunter, welche daran zu zweien nebeneinander, so daß also die Gesamttücherbreite 170 cm beträgt, entweder angeleimt oder auch nur mittelst eines Saumes lose aufgeschoben und senkrecht darunter unten an einer genau gleichen Eisenstange festgemacht sind. Die letzteren werden behufs Erzielung von Spannung und von richtigem Abstande mit ihren Enden durch

ein mit der oberen Flacheisenauflage harmonierendes Gitterwerk gesteckt. In der Mitte des 24—25 m langen und 8 m breiten Oxydationshauses verläuft unten ein etwas erhöht gemauerter Gang, zu dessen beiden Seiten eine Reihe von 350—360 Stück Doppeltücher, wie solche soeben beschrieben wurden, hängt und welcher durch die Eingangstür zugänglich ist. Der 14 m lange Rieselwagen f fährt mit einer Geschwindigkeit von höchstens $^1/_2$ m in der Minute über die Nesselbahnen hinweg, bleibt mit seinem Längstrog aber immer unter den Auslässen des Speiserohres, wodurch das über die Überlaufsbleche des Wagens in dickem Strahle herabstürzende Öl stets ergänzt wird. So werden die Tücher gehörig mit Firnis, der aus Grube c durch die Pumpe d nachgeliefert wird, benetzt. Der Überschuß daran fließt anfangs schnell von den Geweben herunter, tropft zuletzt aber nur langsam ab und strömt auf dem stark geneigten Fußboden durch die Röhre h zum Sammelgefäß c zu erneuter Verwendung zurück. Während des Herunterrinnens des Firnisses an den langen Stoffbahnen zeigt sich eine unvermutete, eigentümliche Erscheinung, indem dabei eine gewisse Entmischung der Ölbestandteile stattfindet. Es scheinen hauptsächlich die Glyzeride anzutrocknen, welche stark ungesättigte Fettsäuren enthalten, während diejenigen, die feste Fettsäuren und Ölsäure, deren Teilnahme aber noch ungewiß ist, als Bestandteil aufweisen, herabrinnen, um sich schließlich in Mengen von 8—10 Proz. zu zähen, schleimigen Fladen von gelb- oder bräunlicher Farbe mit oxydiertem Öle vermischt am Boden des Hauses oder in der Sammelgrube anzuhäufen. Man benennt diese dickflüssigen Ölmassen Ablauföl oder belegt sie mit dem Namen Scum. Der Vorgang des Entmischens ist deshalb schwierig aufzuklären, weil eine immer erneute Durchtränkung der Fladen mit niederrieselndem Firnis nicht zu vermeiden ist. Namentlich unter Berücksichtigung des Umstandes, daß im Leinöl hauptsächlich gemischte Glyzeride vorliegen dürften, scheint die bisher herangezogene Erklärung nicht ganz entsprechend zu sein. Wahrscheinlich steht der Entmischungsvorgang, worauf der hohe Bleigehalt und das Aussehen der Massen hindeutet, mit den bekannten Firnisausscheidungen und -trübungen im Zusammenhange. Es ist aber natürlich nicht ausgeschlossen, daß hier mehrere Umstände mitspielen, indem gleichzeitig neben dem Ausfallen von stearin- und palmitinsaurem Blei eine Trennung der Glyzeride voneinander vor sich geht. Eine Stütze für die Annahme einer Entmischung würde die von Ingle und Woodmansey[1]) beim Kochen von Leinöl behauptete Austauschbarkeit der Säureradikale der verschiedenen Glyzeride bieten. Sie nehmen an, daß das Linoxyn vorwiegend aus Glyzeriden der Linolen- und Linolsäure besteht. Das Ablauföl wird mit zu Linoleum verarbeitet, ist somit kein Abfallprodukt.

Bei jedesmaligem Überfluten der Nesselbahnen bleiben in einem Hause über 400 kg oder täglich annähernd 850 kg Öl hängen, indem sie bei der gewöhnlich herrschenden Temperatur von 38—42—45° durch Sauerstoffaufnahme zu Linoxyn eintrocknen. Die dabei verbrauchte Luft wird samt den vom Öl abgegebenen Gasen durch Klappen abgeführt und so entweder ununterbrochen oder doch in gewissen Abständen erneuert. Die Verteilung des Öles auf die dargebotene gewaltige Oberfläche ist eine recht befriedigende, da bei jedesmaligem Begießen davon auf 1 qm annähernd 30 g, also auf beiden Tuchseiten zusammen etwa 60 g aufgetragen werden. Völlig gleichmäßig ist das Linoxyn aber auch bei diesem Verfahren nicht, obwohl

1) Journ. soc. chem. ind. **38**, 101 u. Chem. Umschau 1920, **27**, 140—141.

die sich ergebenden Unterschiede freilich ziemlich geringfügig sind. Weil nämlich nach dem Begießen der Bahnen der Firnis noch lange hinterher allmählich abtropft, bleibt oben weniger hängen als unten, was sich darin kundtut, daß am oberen Teile das Öl stärker oxydiert wird als unten, wo es infolgedessen weicher bleibt und dicker ist. Dadurch, daß sich die Wärme oben ansammelt, erfährt die Erscheinung eine gewisse Verstärkung, da die Oxydationsgeschwindigkeit in bedeutendem Maße von der Temperatur abhängig ist. Anfangs begoß man die Tücher täglich nur ein einziges Mal und erwärmte das Oxydationsgebäude mittelst der Dampf- oder Warmwasserheizung m auf 38°, später ging man dazu über, die Nesselgewebe täglich zweimal, und zwar morgens und abends, zu baden und das benötigte schnellere Antrocknen bei 42—45° zu bewirken. Ein dreimaliges Fluten bei 50° hat zu ganz annehmbaren Ergebnissen geführt, da mit der gleichen Einrichtung mehr Linoxyn geerntet und dadurch die Arbeit wirtschaftlicher gestaltet werden konnte. Aus diesem Grunde hat F. Fritz neuerdings vorgeschlagen[1]), das Begießen noch öfter in kürzeren Zwischenzeiten vorzunehmen und dazu den Firnis, damit er während jeder Pause richtig antrockne, was die Grundbedingung des ganzen Verfahrens ist, in zweckentsprechender Weise vorzubehandeln. Wird nämlich neues Öl auf noch feuchte Unterschicht aufgetragen, dann bleibt das Linoxyn schwammig und schmierig und befindet sich also in einem unreifen Zustande. Täglich setzt sich eine dünne Linoxynschicht über die andere, bis im Verlaufe von 4 Monaten das Plattenöl eine Stärke von 2 cm erreicht hat. Jetzt pflegt man das Haus zu entleeren, zu welchem Zwecke es vorher gründlich zu lüften ist. Die bei der Oxydation reichlich entstehende Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure usw., deren Verwertung übrigens längst der nicht unbeträchtlichen Mengen wegen, die bisher verloren gingen, ins Auge gefaßt wurde, läßt sonst ein Betreten nicht zu. Arbeiter begeben sich auf einen oben zwischen den Tücherreihen für die Bedienung angebrachten Laufsteg o und schneiden mit einem an einem Stabe zur Verlängerung angeschraubten hakenförmigen Messer dicht unterhalb der Flacheisen die daran herabhängenden, gegen 70 kg schweren Linoxynbahnen ab, welche herunterstürzen und unter Einpudern mit Kreide, um Zusammenkleben der Lagen zu vermeiden, zu Rollen gewickelt werden. Bis zu weiterer Verwendung werden sie zur Aufbewahrung in den Vorratsraum n gefahren.

Die Ausbeute an Linoxyn beträgt in einem normalen zweireihigen Gebäude, welches jährlich dreimal zur Entleerung gelangt, gegen 100000 kg, doch unterliegt diese Zahl, obwohl die sonstigen Bedingungen bei der Bedienung der Oxydationsschuppen, wie z. B. in bezug auf die Bereitung des Oxydationsfirnisses, auf die Zahl und den Zeitabstand der Flutungen, auf die Höhe der Temperatur usf., stets gleich bleiben, beträchtlichen Schwankungen und kann sogar auf etwa 80000 kg sinken. Der Grund für diese auffallende Erscheinung wurde von F. Fritz[3]) in der mit den Jahreszeiten wechselnden Luftfeuchtigkeit einwandfrei ermittelt. Im trockneren Winter ist gewöhnlich die Ausbeute viel größer als in den feuchten Sommermonaten. Der Zuwachs an Sauerstoff, den das Öl, abgesehen vom Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff, erfährt, ist bisher nicht mit verläßlicher Genauigkeit durch Vergleich der Einwage des Firnisses mit dem

---

1) Chem. Ztg. 1921, **45**, 409. — 2) Zeitschr. angew. Chem. 1915, **28**, 272. — 3) Chem. Rev. 1915, **22**, 19.

Gewichte des ausgebrachten Plattenöls festgestellt worden, dürfte aber 7 Proz. keinesfalls überschreiten. J. A. Palmer[1]) gibt dagegen 10 Proz. an.

Das Plattenlinoxyn ist zwar zur Linoleumfabrikation hervorragend geeignet, aber seine Herstellung ist nach der heutzutage üblichen Arbeitsweise mit einem schweren Mangel behaftet. Vor gänzlicher Füllung des Oxydationshauses, also während einer Zeitspanne von rund 4 Monaten, kann kein oxydiertes Öl entnommen werden, durch welchen Umstand ein gewaltiger Zinsverlust entsteht[2]). Dieser Nachteil lenkte den Erfindergeist auf die Ersinnung von Verfahren, welche davon frei waren und fälschlich als Schnelloxydationsverfahren benannt werden, trotzdem bei ihnen die Oxydation keineswegs rascher verläuft. Sie gestatten nur, jedesmal nach Beendigung derselben das oxydierte Öl behufs sofortiger Verwendung zu entfernen, was sich beim Tücherverfahren nicht ermöglichen läßt, weil die jedesmal entstandene trockene Ölschicht als Grundlage und Träger der nächstfolgenden dienen muß. Der Grundgedanke aller derartiger Arbeitsmethoden beruht auf zweckmäßiger Behandlung von Leinöl mit Luft in mit Rührwerk ausgerüsteten heizbaren Gefäßen. So einfach der Vorwurf an sich ist, so zahlreiche Erfinder haben sich damit abgemüht und ebenso vielseitige Lösungen zutage gefördert, ohne daß es bisher gelungen wäre, die jetzt hauptsächlich übliche Art der Oxydation des Öles an Geweben zu verdrängen oder durch Besseres zu ersetzen, trotzdem sich, wie begreiflich, das Bestreben dazu schon vom Zeitpunkte der Erfindung des Linoleums an gezeigt hat. Einige der wichtigsten Verfahren mögen in kurzer Beschreibung folgen.

J. und Ch. Bedford[3]) wählten eine mit Dampf heizbare Trommel, in welcher sie Leinöl unter Beigabe von Kreide und Trockenmitteln bei gleichzeitigem Lufteinleiten mit einem Rührwerk heftig durchpeitschten. Je nach der dabei benutzten, zwischen 50 und 120° schwankenden Temperatur gelingt es, in $^1/_2$—$^3/_4$ Tage zu einem festen Oxydationsprodukte zu kommen. Das Bedfordverfahren wird praktisch vielfach ausgeübt.

In ähnlicher Weise gelangte F. Walton[4]) ans Ziel. Unten am Boden eines gut durch Fenster beleuchteten Turmes, Abb. 17, befindet sich ein doppelwandiger Kessel, in dem z. B. 3000 kg Leinöl mit 4,5 kg Mangansikkativ auf 50° und mitunter noch höher bis 100° erwärmt und sodann mittelst einer außerhalb daneben stehenden Pumpe 6—9 m hoch in ein Gefäß mit siebartigem Boden hochgedrückt werden. In feine Strahlen zerteilt strömt das Öl als Regen herab und kehrt wieder in den darunterstehenden Kessel zurück. Mehrere Tage lang wird es der gleichen Behandlung unterzogen, bis es sich so verdickt hat, daß es nur schwierig durch das obere Sieb herabrinnt. Durch das seitwärts oben angeordnete Dunstrohr zieht die verbrauchte Luft ab, während durch einen Ventilator für Ersatz durch frische gesorgt wird. Durch den Trichter a (vgl. Abb. 18 u. 19) wird das voroxydierte Leinöl mit 5—10 Proz. Kreide in die heizbare Trommel A gegeben und bei 55° mit dem mit Schaufeln c besetzten Rührwerk C gründlich mit der Luft, die durch das Rohr g vom Ventilator G eingepreßt wird, vermengt und durcheinandergewirbelt. Nach 30—36stündigem Durcharbeiten neigt man die auf Böcken E gelagerte Trommel durch Drehen des Handrades D und läßt das oxydierte Leinöl durch die geöffnete Klappe F der vorderen Stirnwand als gelbe zähflüssige Masse in flache 15—20 kg

1) News Edition Ind. Eng. Chem. Bd. II. Nr. 11, 1924. — 2) Kunststoffe 1919, **9**, 272. — 3) Engl. Pat. Nr. 7742/1893. — 4) Engl. Pat. Nr. 7126/1894 und D.R.P. Nr. 83584.

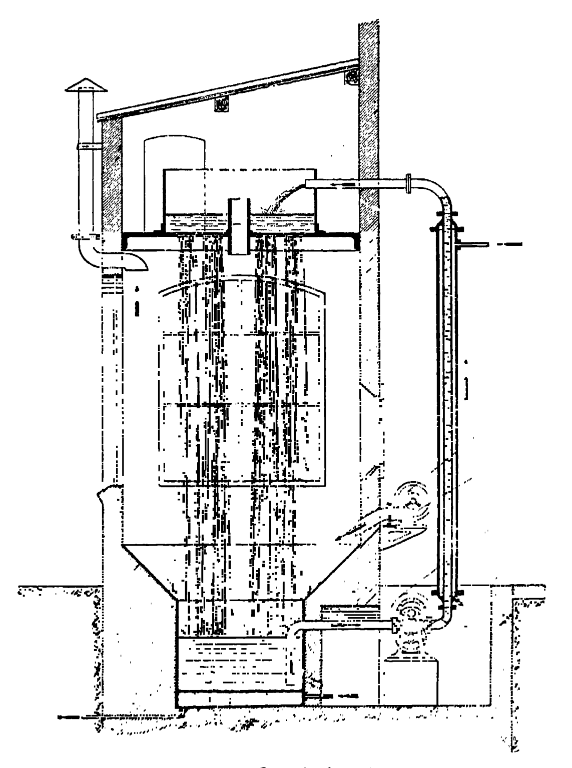


Abb. 17. Oxydationsturm.

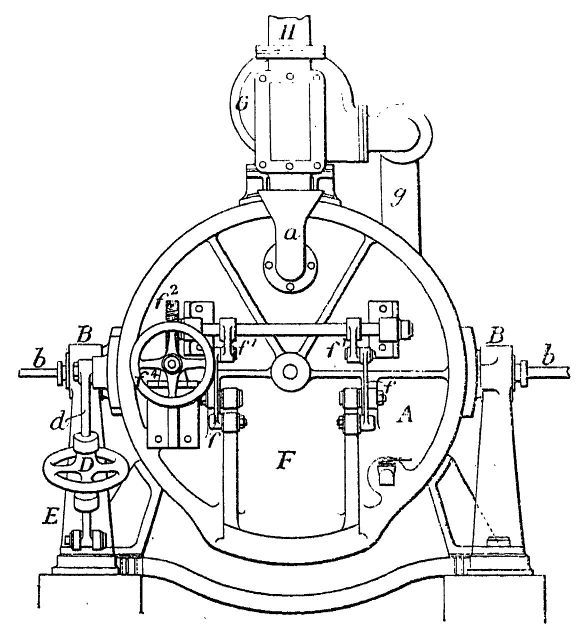


Abb. 18. Oxydationstrommel (Vorderansicht).

fassende, vorher, um Anbacken zu verhindern, mit Kreide ausgestrichene oder mit Seidenpapier ausgelegte Kästen aus Blech fließen. Zur Nachreifung werden die Kästen auf fahrbaren Gestellen in Reihen übereinander in einen auf 40⁰ erhitzten Ofen geschoben, wobei sich das Linoxyn durch die infolge der freien Säuren aus der Kreide ausgetriebene Kohlensäure wie Kuchenteig aufbläht, während es zugleich die entstandenen Kalkseifen aufnimmt. Nach 6—8 Tagen ist das oxydierte Öl so trocken geworden, daß an einem hineingestoßenen Hölzchen nichts mehr hängen bleibt, was zugleich ein Zeichen für die Beendigung des Prozesses ist. Waltons Verfahren hat vielfach Eingang in die Linoleumfabriken gefunden.

Eine Abart der eben beschriebenen Schnelloxydationsverfahren ist dasjenige von E. Parnacott[1]), da es allein durch die dazu gewählte hohe

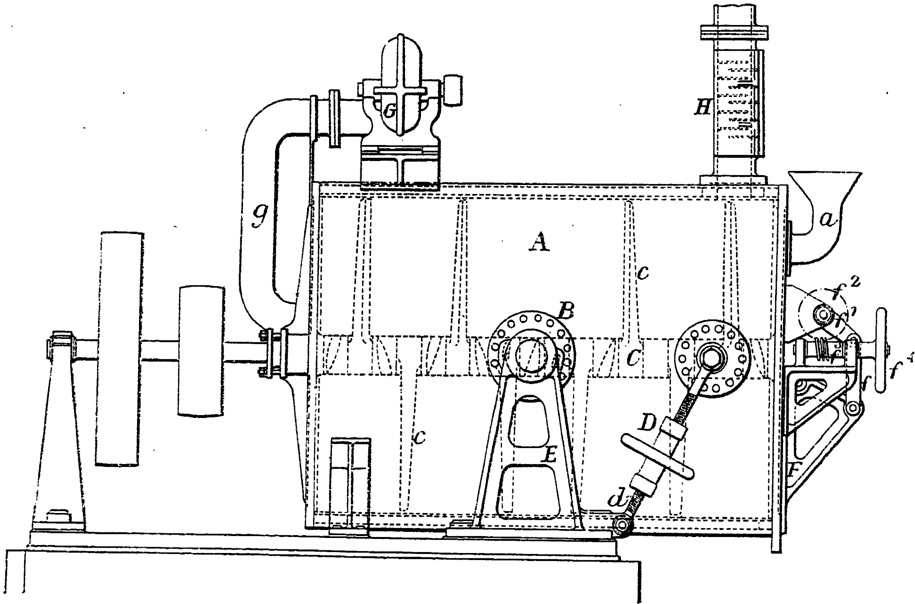


Abb. 19. Oxydationstrommel (Längsschnitt).

Temperatur, welche freilich eine starke Polymerisation des Leinöls bewirkt, von den anderen abweicht. Es hat aber große Bedeutung erlangt und wird vielfach angewendet. Mit 2 Proz. Bleiglätte gekochter Firnis wird in einem 1500 l fassenden Kessel über freiem Feuer über 250⁰ erhitzt. Gleichzeitig wird mittelst eines Rootschen Gebläses Luft in das heiße Öl eingepreßt. Der Firnis verdickt sich durch diese Behandlung, wird dunkel, schäumt stark und stößt übelriechende Dämpfe aus. Das als Schaum übersteigende Öl fließt durch eine am Kessel angebrachte Tülle in ein davorgesetztes Gefäß und wird von Zeit zu Zeit in den Kessel zurückgeschöpft. Die entweichenden Dämpfe werden von einer auf den Kocher gestülpten Haube aufgefangen und meistens, um einer Belästigung der Nachbarschaft mit den beißenden Dünsten vorzubeugen, abgesaugt und zum Verbrennen in die Dampfkesselfeuerungen gedrückt. Eine zweckmäßige Durchmischung des

1) Engl. Pat. Nr. 2057/1871.

brodelnden Öles, welche zur Verhinderung des Anbrennens hier besonders dringend nötig ist, erreicht man mittels Durchrührens mit einer sehr kräftigen eisernen Schöpfkelle von Hand. Nach Ablauf von etwa einem halben Tage ist das Öl vollständig geronnen und muß schleunigst vom Feuer fortgenommen werden. Der Kocher wird dazu von der Feuerung durch einen Flaschenzug abgehoben, seitwärts gezogen und mit seiner Öffnung nach unten gewendet. Sein Inhalt wird in fahrbare große und flache eiserne Kästen, Kühlschiffe genannt, gestürzt, aus denen hinterher das erstarrte Öl, welches seiner dunklen Farbe wegen mit dem Namen Schwarzöl belegt wurde, mit Messern in Form großer elastischer und klebriger Kuchen herausgeschnitten wird.

Um die Berührung von Luft mit dem Leinöl besonders innig zu gestalten und infolgedessen bessere Oxydationswirkungen zu erreichen, hat St. Lewiak[1]) einen Apparat ersonnen, der einen stehenden zylindrischen, mit Dampfmantel umgebenen Kessel darstellt, in dem ein Rührwerk mit aus gelochten Blechen bestehenden Rührflügeln umläuft, während ein vorgewärmter und gut verteilter Luftstrom von unten durch das Öl aufsteigt. Die tafelförmigen gelochten Rührschaufeln, von welchen in jeder Lage immer vier Stück kreuzartig angebracht sind, laufen in Abteilungen übereinander, und zwar so, daß sich jede aufeinander folgende Lage in entgegengesetzter Richtung bewegt wie die vorhergehende. Durch diese Änderung des Drehungssinnes prallt also das Öl samt der Luft heftig an die Flügel und wird allerfeinst damit vermengt. Das Öl wird für den Sauerstoff so aufnahmefähig gemacht, daß es bereits innerhalb von 14 Stunden ohne jeglichen Zusatz von Trockenmitteln in zähes Linoxyn verwandelt wird. Beim Verdicken und Festwerden des Öles erfordert der Apparat von Lewiak naturgemäß einen ganz erheblichen Kraftaufwand. Mit den gebräuchlichen Oxydationstrommeln erzielt man übrigens, wie Versuche von F. Fritz erwiesen, die gleiche Wirkung.

Ebenfalls ohne Katalysatorzusatz arbeitet A. Genthe[2]). Um dem Leinöl die Eigenschaft zu verleihen, hinreichend schnell einzutrocknen, wird es unter großer Oberflächenentwicklung bei genügendem Luftzutritt und entsprechender Anwärmung mit ultravioletten Strahlen belichtet. Dazu fließt das Öl beispielsweise in dünner Schicht in offenen flachen Rinnen, über denen Uviollampen brennen. Andererseits kann man auch etwa 20 Stück durch Schutzgläser aus Uviolglas umhüllte Uviollampen in einen Bottich mit 1000 kg auf 80° angewärmtem Leinöl tauchen lassen und Luft in feiner Verteilung zuführen. Das Öl erhitzt sich durch die freiwerdende Reaktionswärme von selbst und benötigt daher keine künstliche Wärmezufuhr. Die Lampen werden durch einen Luftstrom, um Überhitzung vorzubeugen, gekühlt. Das Genthesche Verfahren läßt sich übrigens auch so ausüben, daß man die Uviollampen innerhalb des Turmes (vgl. Abb. 17) derart aufhängt, daß sie nicht vom Öl bespritzt werden, dagegen aber ihre Strahlen, welche von ganz anderer Wirksamkeit sind als die durch die Fenster einfallenden Lichtstrahlen, aus großer Nähe auf den herniederrieselnden Ölregen fallen lassen. Durch Vermischung des Uviollinoxyns, welches sich durch schöne helle Farbe auszeichnet, mit rohem Leinöl gedachte Genthe[3]) besonders gute Massen für die Linoleumherstellung zu schaffen.

---

1) D.R.P. Nr. 154091/1902. — 2) D.R.P. Nr. 195663/1906 und Zeitschr. angew. Chem. 1908, **21**, 1441. — 3) D.R.P. Nr. 229424/1908.

Die Behandlung von Leinöl mit Ozon behufs Linoxyngewinnung ist schon alt[1]). Nach Fr. Gruner[2]) bringt die Anwendung des fertig gebildeten Ozons beim Verdicken von Öl nicht die gewünschten Ergebnisse, dagegen ist die Benutzung des Ozons im Entstehungszustande recht vorteilhaft, weil sich dabei der Oxydationsprozeß rasch und glatt vollzieht. Das Öl wird am besten zwischen die Entladungsflächen einer Hochspannungsanlage, die Strom von hoher Frequenz bei 50—100000 Volt Spannung hergibt, gebracht, und zwar so, daß es von den elektrischen Büschelentladungen in ununterbrochenem Strome durchquert und dadurch in lebhaft wallende Bewegung versetzt wird, wodurch sich immer wieder eine neue Oberfläche bildet, die dem Ozon stets neue Angriffsmöglichkeiten bietet. Das Öl gießt man in flache Wannen, auf deren Böden die eine Elektrode befindlich ist, während die andere dicht darüber im Luftraum angebracht ist. In 32 Stunden kann man so ein gut durchoxydiertes, wohlbrauchbares und helles Linoxyn gewinnen. Die Oxydation geht ohne Mitwirkung von Sikkativen vor sich.

Die Société anonyme Electricité et Ozone in Brüssel schlägt den gleichen Weg ein[3]), indem sie in das zu oxydierende Öl durch die Elektroden Luft einführt, welche sich unter dem Einfluß der hochgespannten Elektrizität ozonisiert, das Öl in Bewegung bringt, durchmischt und oxydiert.

Neuerdings ist ein Verfahren zum Oxydieren von Ölen von Georg Schicht, A.-G., und A. Eisenstein[4]) bekannt geworden, welches gewisse Vorzüge besitzen soll. Sikkativhaltiges Leinöl soll z. B. mit der doppelten Menge wasserfreiem Natriumsulfat als Schichtträger bei 110° in einer Drehtrommel, bis genügend Sauerstoff aufgenommen worden ist, behandelt werden. Dann wird entweder das Salz mit Wasser oder das oxydierte Öl mit einem Fettlösungsmittel herausgelöst.

Nach dem kürzlich herausgekommenen D.R.P. Nr. 367293 wird das Leinöl mit festen Stoffen, wie chinesischem Talg, gehärteten Ölen, Paraffin, verschmolzen, nach dem Erkalten gründlich zerkleinert und unter häufigem Umwenden der Luft ausgesetzt. Wenn die Linoxynbildung vor sich gegangen ist, werden die Fette verflüssigt und vom für die Linoleumbereitung gut brauchbaren Linoxyn abgepreßt. Nach dem D.R.P. Nr. 369194 wird an Stelle der Fette zerriebenes Linoxyn selbst als Trägermasse vorgeschlagen.

Eine Verfestigung von Ölen, wie Leinöl usw., erzielt S. Akselrod[5]), indem er nach dem Anwärmen geringe Mengen von Aluminiumchlorid einverleibt. 3—5 Proz. davon haben bereits entsprechende Wirkungen, doch muß das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgewaschen und hinterher getrocknet werden.

Durch Erhitzen von Leinöl mit geringen Mengen von fein verteiltem metallischem Magnesium und Zink stellte die Chemische Fabrik Liegnitz, Meusel & Co.[6]) feste Ölmassen her. W. Meusel[7]) verdickte zuerst das Leinöl durch Kochen mit 1 Proz. Zinkpulver und oxydierte das Öl dann in gewöhnlicher Weise in einer Oxydationstrommel bei 100—125°. Bessere Ergebnisse[8]) erhielt er durch Mischung der nach beiden Verfahren gewonnenen Erzeugnisse. Da sich aber beim Behandeln von Ölen mit Me-

1) Engl. Pat.. Nr. 1867/1859. — 2) D.R.P. Nr. 268647/1912. — 3) D.R.P. Nr. 273935. — 4) Engl. Pat. Nr. 147661 und 148291/1920 nach Chem. Umschau 1916, **23**, 15. — 5) D.R.P. Nr. 150882/1901. — 6) D.R.P. Nr. 201966. — 7) D.R.P. Nr. 258900. – 8) D.R.P. Nr. 276363.

tallen unter Entweichen von Wasserstoff die betreffenden Metallseifen bilden, erreichte F. Fritz[1]) durch Kochen unter Zusatz der Oxyde des Magnesiums, Zinks usw. wohlfeiler den gleichen Zweck.

Gewöhnlich ist das Leinöl das wohlfeilste Öl, doch können die Preisschwankungen, denen es ausgesetzt ist, und vielleicht noch andere Gründe dazu beitragen, dafür einen vollständigen oder wenigstens doch einen teilweisen Ersatz zu suchen. Als solcher kann als mehr oder minder tauglich das Perillaöl, das Parakautschukbaumsamenöl, das Nigeröl, das Hanföl, das Sojabohnenöl, das Traubenkernöl, das Sonnenblumenöl und das Maisöl bezeichnet werden. Sogar das Rizinusöl hat sich nach entsprechender Behandlung als wohl brauchbar erwiesen, wie von der Chemischen Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger, entdeckt wurde[2]). Rizinusöl erlangt nämlich trocknende Eigenschaften, wenn es solange auf 300^0 erhitzt wird, bis 5—10 Proz. abdestilliert sind. Durch Oxydation liefert es sodann ein hochelastisches Oxyn[3]). Dagegen nimmt das chinesische Holzöl eine besondere Stellung ein, welches beim Erhitzen gelatiniert und deshalb von L. Knoche[4]), von A. Kronstein[5]) und von A. H. Dewar und The Linoleum Manufacturing Co. in Staines[6]) als Linoxynersatz vorgeschlagen wurde. Ganz abgesehen von der Schwierigkeit, große Mengen von Holzöl ohne Gefahr einer Entzündung durch Polymerisation zu verfestigen, wird mit geronnenem Holzöl allein angefertigtes Linoleum gewöhnlich schnell hart, zusammen mit anderen Ölen liefert es befriedigendere Ergebnisse, was schon J. Hertkorn[7]) bemerkt hat. Sodann wäre noch das Saffloröl zu erwähnen, welches gleichfalls durch Kochen polymerisiert wird und in diesem dickflüssigen Zustande in Indien seit langer Zeit unter dem Namen Afridiwachs oder Roghan in der Weise benutzt wird, daß es nach dem Vermischen mit Mineralfarben mit einem angespitzten Griffel zu feinen Fäden ausgezogen wird, welche auf Gewebeunterlagen zu kunstvollen bunten Mustern zusammengelegt werden und sich durch Antrocknen fest mit ihm verbinden. Dergestalt wird also bereits das polymerisierte Saffloröl zu linoleumartigen Belagstoffen verarbeitet.

Über die Eigenschaften von Linoxyn wäre folgendes zu sagen. Linoxyn ist an der Luft eingetrocknetes und festgewordenes Leinöl. Je nachdem, ob man von rohem Leinöl oder von gekochtem ausgeht, ob man mit oder ohne Katalysator, wobei man wieder die Wahl zwischen den verschiedenen Metallen Blei, Mangan, Kobalt usw. haben kann, arbeitet, ob man niedrige oder hohe Temperatur benutzt, ob man unter Belichtung oder im Dunkeln oxydiert, ob man feuchte oder trockne Luft einwirken läßt, gelangt man zu abweichenden Ergebnissen. Es kommt also außerordentlich auf die Bedingungen und Verhältnisse an, welche während der Oxydation des Leinöls obwalten. Das Linoxyn wird also, wenn sich auch die Unterschiede in gewissen Grenzen halten, immer verschieden zusammengesetzt sein, was eben durch die Art und Weise seiner jedesmaligen Entstehung bestimmt wird. Selbstverständlich könnte das eigentliche Linoxyn nur ein Umwandlungsprodukt des rohen Leinöls sein, welches durch keinerlei Eingriffe, wie Erhitzen, Auflösen von Katalysatoren oder sonstwie verändert und durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft bei gewöhnlicher Temperatur in dünner

---

1) Chem. Umschau 1919, **26**, 199 u. 1920, **27**, 37. — 2) D.R.P. Nr. 104499/1898 u. Nr. 131964/1901. — 3) Chem. Umschau 1919, **26**, 223 u. 1920, **27**, 64. — 4) Engl. Pat. Nr. 12054/1897. — 5) D.R.P. Nr. 180621/1901. — 6) Engl. Pat. Nr. 5789/1903. — 7) D.R.P. Nr. 101838/1898.

Schicht fest geworden wäre. Selbst wenn man alle Bedingungen genau festlegen würde, wäre man doch nicht ganz sicher, immer dasselbe Endprodukt zu gewinnen, da schon die gleichen Leinölsorten, wieviel mehr aber die verschiedenen Sorten des Handels je nach der Vorbehandlung beim Pressen usw. und je nachdem, ob man baltisches Leinöl, Laplataöl oder sonst ein Öl anderer Herkunft in der Hand hat, Abweichungen zeigen. G. J. Mulder[1]), welcher den Ausdruck Linoxyn prägte, verstand darunter nicht eingetrocknetes Leinöl schlechthin, sondern mit Lösungsmitteln ausgezogene Ölhäute. Er befeuchtete dünne Leinölhäute, die durch Aufstreichen von Leinöl auf Blech oder Glasplatten und darauf folgendes Eintrocknen in zerstreutem Lichte oder in den Sonnenstrahlen, bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 80° entstanden waren, nach dem Ablösen mit Äther, Alkohol und Wasser, um lösliche Bestandteile zu entfernen. Den dann verbleibenden Rückstand benannte er Linoxyn, dessen Zusammensetzung er ermittelte mit

Tab. 21. Analyse des Linoxyns nach Mulder.

C	62,2 Proz.,	62,6 Proz.,	62,6 Proz.
H	8,9 „	8,8 „	9,0 „
O	28,9 „	28,6 „	28,4 „

Es dürfte aber zweckmäßig sein, auf das vorherige Ausziehen der Ölhäute mit Lösungsmitteln ganz zu verzichten, da hierdurch nur ein weiteres Element der Unsicherheit hinzutreten würde. Spätere Forscher haben demgemäß gehandelt und die eingetrockneten Leinölhäute selbst als Linoxyn angesprochen. Die Bildung der Ölhäute kommt so zustande, daß das durch Sauerstoffeinwirkung nach und nach entstehende Oxydationsprodukt des Leinöles, welches anfangs im Öl gelöst ist, ausfällt und mit den noch vorhandenen flüssigen Ölbestandteilen zu einer elastischen Masse gerinnt, sowie sich davon eine bestimmte dazu hinreichende Menge gebildet hat. Unter entsprechenden Umständen setzt sich dann die Oxydation der aufgesaugten flüssigen Bestandteile weiter fort, ebenso wie die festen Oxydationsprodukte je nach ihrem Oxydationsgrade weitere Veränderungen durch den Luftsauerstoff erleiden können. Zuletzt stellt sich ein gewisser Gleichgewichtszustand ein, der von den jeweils mitwirkenden Faktoren Licht, Temperatur, Zerteilung des Linoxyns, Luftfeuchtigkeit, Sauerstoffzutritt und -mangel usw. abhängig ist. Eine Bestätigung für die Uneinheitlichkeit der Zusammensetzung des Linoxyns, z. B. des Tücherlinoxyns für die Linoleumfabrikation, läßt sich aus Versuchen von F. Fritz[2]) entnehmen, der Linoxyn mit kaltem Petroläther auszog und 18,02 Proz. Lösliches erhielt, während kalter 96proz. Spiritus sogar 55,11 Proz. Lösliches lieferte. Diese herausgelöste Substanz besteht aber nicht aus unverändertem Leinöl, sondern enthält oxydierte Bestandteile. Ein Linoxyn, welches mit bei 30—50° siedendem Petroläther erschöpft wurde, hinterließ nach dem Verjagen des Petroläthers 19,7 Proz. Extrakt. Dieser Rückstand konnte aber in 73,5 Proz. nicht oxydierte, 9,4 Proz. oxydierte und 5,5 Proz. wasserlösliche Fettsäuren zerlegt werden. Hier handelt es sich um das für Linoleum und andere Zwecke technisch erzeugte Linoxyn, von dem die bekannt gewordenen Elementaranalysen nachstehend zusammengestellt sind (Tab. 22).

1) Chemie d. austrock. Öle S. 97. — 2) Chem. Rev. 1913, **20**, 49.

Tab. 22. Analysen des Linoxyns.

Proz. C	Proz. H	Proz. O	Bezeichnung	Autor	Literaturstelle
65,68	9,41	23,91	Plattenöl	F. Fritz,	Chem. Rev. 1911, **18**, 265.
66,39	9,38	24,23	"	"	"
66,39	9,41	24,20	"	"	"
66,64	9,39	23,97	"	P. Becker,	Seifsiedztg. 1916, **43**, 363.
66,56	9,40	24,04	"	"	"
66,66	9,31	24,03	"	"	"
66,36	9,18	24,46	"	"	"
74,32	10,04	15 64	Linoleumlinoxyn (Bereitungsweise unbekannt.)	R. Williams,	Analyst **23**, 253.
69,74	9,57	20,69	"	"	"
69,52	9,49	20,99	"	"	"
64,74	9,01	26,25	"	"	"
65,40	9,00	26,60	"	"	"
68,64	9,24	22,12	"	"	"
64,38	9,01	26,61	"	"	"
69,58	9,64	20,78	Uviollinoxyn	F. Fritz,	Chem. Rev. 1911, **18**, 266.
69,66	9,80	20,54	"	"	"
73,63	10,32	16,05	Schwarzöl	"	"
73,49	10,32	16,19	"	"	"

Zum Vergleiche seien entsprechende Zahlen für Leinöl hinzugefügt.

Proz. C	Proz. H	Proz. O	Autor	Literaturstelle
75,03	10,78	14,19	R. Williams,	Analyst **23**, 253.
75,40	10,64	13,96	"	"
75,68	11,11	13,21	F. Fritz,	Chem. Rev. 1911, **18**, 265.
75,68	10,74	13,58	"	"
77,58	11,36	11,06	A. Eisenstein,	Privatmitteilung 1924.
77,68	10,70	12,62	A. Bareuther,	Die Tapete **22**, Nr. 9, S. 4, 1924.
77,3	10,9	11,8	"	"
76,8	11,2	12	G. J. Mulder,	Die Chemie der austrocknenden Öle, 1867, S. 13.

Das Plattenöl hat eine dunkelbernsteingelbe Farbe, riecht beim Zermalmen schwach säuerlich, schmilzt um so schwieriger, je höher sein Oxydationszustand ist, demgemäß es in hart, normal und weich eingeteilt wird. Hartes und normales Linoxyn schmilzt gar nicht, sondern verkohlt schließlich. Ähnlich wie mit dem Schmelzen verhält es sich mit der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. In Alkohol, Äther, Azeton, Chloroform, Benzin, Benzol, Trichloräthylen, Azetylentetrachlorid, Tetralin, Amylazetat quillt normales Linoxyn nur auf, löst sich jedoch nicht, sondern gibt nur einen gewissen Prozentsatz an das Lösungsmittel ab. Weicheres Plattenöl ist eher in Lösung zu bringen, worauf die Angaben über Auflösen von Linoxyn wohl beruhen. Schon Mulder nennt ein Gemenge von Chloroform und Alkohol für diesen Zweck[1]), Walton schlägt Holzgeist und Alkohol vor, Fritz[2]) hält Benzol, vermischt mit Chloroform, für geeignet, J. Berlaimont[3]) nimmt Amylalkohol, benötigt aber übermäßig lange Zeit zum Auflösen, die Tetralingesellschaft[4]) verwendet gleiche Teile Tetralin und Amylalkohol, auch Tetralin allein soll nach C. Tiedemann und H. Deckert wirken[5]). Ein recht gutes Lösungsmittel stellt der Eisessig dar, was behufs Bestimmung der Jodzahl von Linoxyn zu wissen wichtig ist, doch muß man ihn meist kochend verwenden. Diese Tatsache suchte Friedemann[6]) praktisch zur Herstellung von Imprägnierungs- und Überzugsmitteln zu verwerten.

1) Chem. d. austrockn. Öle S. 98. — 2) Chem. Rev. 1910, **17**, 127. — 3) D.R.P. Nr. 233335. — 4) D.R.P. Nr. 320152. — 5) D.R.P. Nr. 335905. — 6) D.R.P. Nr. 258853 u. 257236.

Als spezifisches Gewicht des Plattenlinoxyns bei 15—20° wurde 1,0564 bis 1,1024 gefunden, die Jodzahl (Wijs) schwankte zwischen 45,8 und 62,0, die Verseifungszahl ergab sich zu 272—307, der Aschengehalt lag zwischen 0,92 und 1,41 Proz., die nicht oxydierten Fettsäuren machten 26,2 bis 36,5 Proz. und die oxydierten 34,1—56,4 Proz. aus, an wasserlöslichen Fettsäuren konnte jedesmal eine beträchtliche Menge festgestellt werde [1]. P. Beckers[2]) veröffentlichte folgende Zahlen: Jodzahl (Wijs) 61,2—75,22, nicht oxydierte Fettsäuren 21,26—31,04 Proz. und oxydierte Fettsäuren 44,52—52,22 Proz. Nach Mulder enthält Linoxyn kein Glyzerin mehr, Bauer und Hazura erwiesen diese Ansicht als falsch, da sie bei ihren Untersuchungen 5 Proz. darin auffanden, und A. Eibner[3]) ermittelte in einer trocknen Leinölhaut den Glyzeringehalt zu 8,2 Proz. Für ein äußerst trocknes Linoxyn, welches durch Weiteroxydieren im Sonnenlichte von feinst zerriebenem Plattenöl erhalten worden war, ergab die Analyse 18,8 Proz. nicht oxydierte und 60,1 Proz. oxydierte Fettsäuren.

Die nach den verschiedenen Schnelloxydationsverfahren gewonnenen Linoxynsorten zeigen im allgemeinen einen geringeren Oxydationsgrad und geben dementsprechend niedrigere Zahlen für die Oxysäuren als das Plattenöl. Sie sind zäh, riechen säuerlich, haben häufig infolge Kreidezusatzes einen beträchtlichen Aschengehalt und schmelzen meistens beim Erwärmen. Das Schwarzöl ist sehr klebrig und zeigt außerordentliche Elastizität. Es sieht tief dunkel aus und fluoresziert grünlich. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei 20° etwa 1.

Wie zuerst W. F. Reid beobachtete[4]) kann sich unter gewissen Umständen das Linoxyn wieder verflüssigen, d. h. sich in eine ziemlich zähflüssige Masse zurückverwandeln, die fast vollständig in Alkohol und beträchtlich in Wasser löslich ist und dabei stark sauer reagiert. Reid bemerkte, wie ein senkrecht hängendes Stück Plattenlinoxyn nach Ablauf von zwei Jahren klebrig wurde, und wie dann der Auflösungsprozeß nach fünf Jahren so weit fortgeschritten war, daß sich eine 1 cm dicke Linoxynschicht vollkommen verflüssigt hatte. Er sah in dem Vorgang ein Weiterschreiten der Luftoxydation und benannte das verflüssigte Linoxyn daher überoxydiertes Leinöl. Nach den Angaben von F. Fritz[5]) ist diese Bezeichnung durchaus unangebracht, da es sich beim Zerlaufen[6]) des Linoxyns gar nicht um eine von außen kommende Einwirkung des Luftsauerstoffs handelt, sondern um Vorgänge, die sich im Molekül abspielen, indem der bereits angelagerte Sauerstoff aufspaltend wirkt und eine Zerstörung an den Doppelbindungen herbeiführt. Aus diesem Grunde wird die Bezeichnung Selbstzersetzung des Linoxyns als besser vorgeschlagen. Da es sich hier um ein Kolloid handelt, kommen dabei natürlich kolloide Vorgänge, auf die M. Wegener[7]) aufmerksam gemacht hat, in Frage. Es wird sich um Synärese handeln, worauf W. Herbig hinweist[8]). Einen Ersatz für Linoxyn glaubt F. Pohl[9]) in den Naphtenaten des Zinks, Eisens, Kupfers usw. gefunden zu haben.

Im Gegensatz zum Schwarzöl, welches durch Verkneten mit Kork-, Holzmehl und Farben ohne weiteres auf Linoleummasse verarbeitet werden

1) Fritz, Chem. Rev. 1913, **20**, 49 u. 1914, **21**, 43. — 2) Seifensiederztg. 1916, **43**, 363. — 3) Farbenztg. 1920/21, **26**, 823—887. — 4) Journ. soc. chem. ind. **13**, 1021. — 5) Chem. Umschau 1920, **27**, 173 u. 1921 **28**, 29. — 6) F. Ulzer u. B. Kohnstein, Chem. Umschau 1921, **28**, 13. — 7) Chem. Umschau 1920, **27**, 228. — 8) Zeitschr. d. deutsch. Öl- u. Fett-Ind. **42**, 250. — 9) D. R. P. Nr. 383815.

kann, eine Eigenschaft, die es mit den weichen klebrigen Linoxynsorten gemeinsam hat, ist das Plattenöl dazu nicht fähig, weil es für sich allein so gut wie keine Bindekraft besitzt. Um es in den gewünschten tauglichen Zustand zu bringen, muß es erst mit Harzen zusammengeschmolzen werden. Durch den Harzzusatz ergibt sich noch der unschätzbare Vorteil einer beträchtlichen Verbilligung des Linoleumzementes, wie man das Schmelzprodukt seiner verkittenden Wirkungen wegen benannt hat. Zur Bereitung des Zementes dient der durch Abb. 20 u. 21 wiedergegebene doppelwandige Kocher mit kugelförmigem Boden. Zur Beheizung nimmt man Dampf von 5—10 Atm. Spannung. Die 150 cm im Durchmesser haltende Zementpfanne ruht vermittelst angenieteter oder angeschraubter Zapfen auf zwei Böcken, welche in etwa Manneshöhe auf Steinpfeilern aufgestellt sind. Auf einem Zapfen ist ein Schneckenrad aufgekeilt, damit der Kessel behufs Entleerung

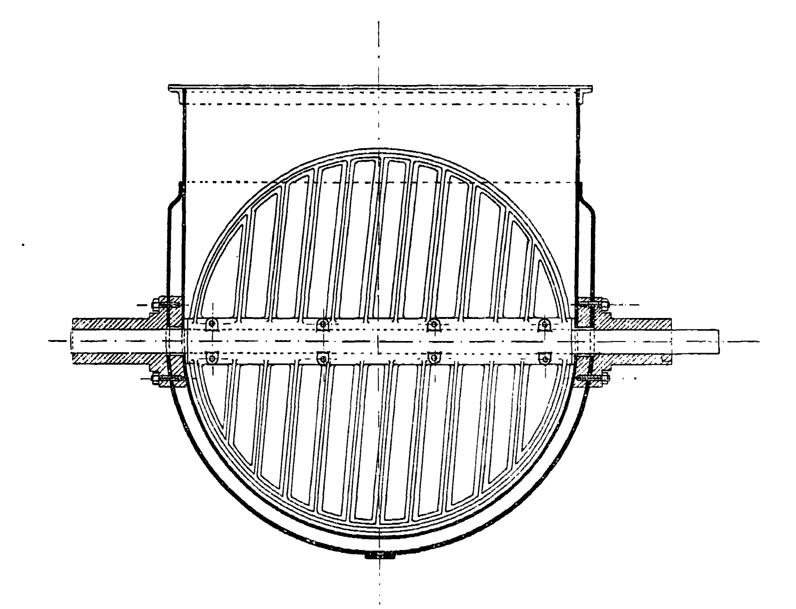


Abb. 20. Zementkocher.

von unten durch eine mit Kurbel und Auslegerarm betätigte Schnecke mit der Öffnung nach unten geneigt werden kann. Die Zapfen sind außerdem durchbohrt und tragen die durch Stirnrädervorgelege angetriebene Rührwerkswelle, auf welche der guß- oder schmiedeeiserne, als Kreisring mit zehn Stück schrägliegenden parallelen Streben ausgeführte Rührer aufgeschoben und befestigt ist. Der Kocher wird durch einen Deckel mit Füll- und Entleerungsklappen oben abgeschlossen. Bevor das Plattenöl in die Zementpfanne r (Abb. 16 geschüttet werden kann, muß es erst durch ein kräftiges Walzwerk q mit etwa 1 m langen und 31 cm im Durchmesser messenden und mit verschiedener Geschwindigkeit umlaufenden Hartgußwalzen zu einer hellgelben, lockeren, wolligen Masse zerrieben werden. Um dies zu erleichtern, wird die eine Walze erwärmt und die andere, an der das Abstreichmesser befindlich ist, gekühlt. Man kann also ohne weitere Vorbehandlung eine ganze Linoxynrolle in den Walzenmund des Walz-

werks q hineinwerfen, die sofort gefaßt, fein zermalmt und vom Abstreichmesser abgekratzt wird. 800 kg derart zerkleinertes Linoxyn läßt man nun in den Zementkocher fallen, welcher vorher bereits 150 kg geschmolzenes Kolophonium aufgenommen hatte, setzt das minutlich 24 Umdrehungen machende Rührwerk in Bewegung, schüttet 50 kg auf einer Kugelmühle zu feinem Staub gemahlenen Kaurikopal hinzu und schließt die Einwurfsklappe. Nach Ablauf von etwa einer Stunde hat unter dem Einfluß der Wärme und des Durchknetens durch Erweichen des Linoxyns eine gründliche Durchschmelzung der zusammengemengten Stoffe zu Linoleumzement

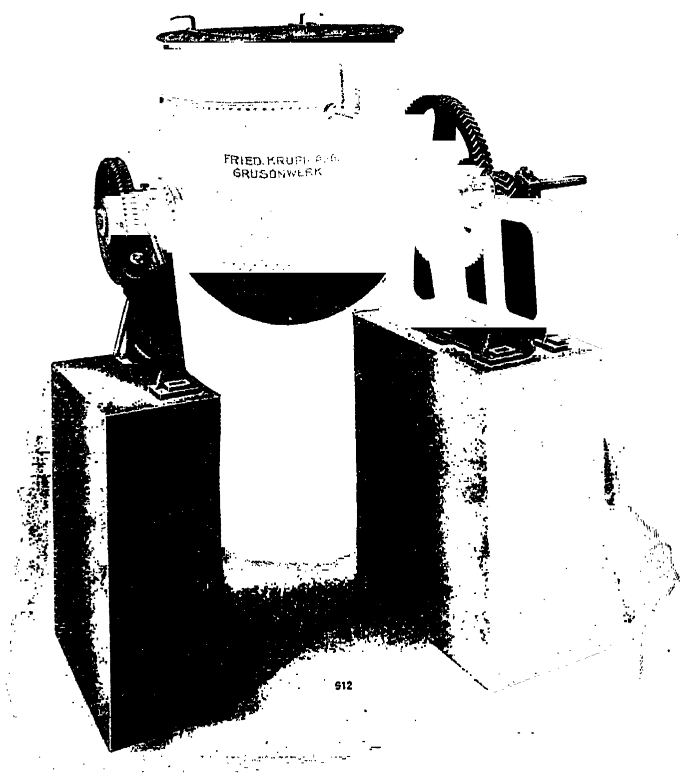


Abb. 21. Zementkocher der Firma Friedr. Krupp, Grusonwerk.

stattgefunden. Der Kessel wird jetzt mit der Öffnung nach unten gedreht, damit sein Inhalt in den Blechtrichter s des Walzwerks t zu gleiten vermag. Von dem enggestellten Walzwerk t, das ähnliche Größenverhältnisse aufweist, wie die zum Zermahlen des Linoxyns bestimmte Maschine, wird der heiße Zement gefaßt, nochmals tüchtig durchgerieben und vom Abstreichmesser abgeschabt. Ein Arbeiter taucht zum Schutze gegen Verbrennen und Ankleben seine Hände in mit Wasser angerührte Kreide, ergreift den abgestrichenen heißen Zement und legt ihn in gleichfalls mit nasser Kreide überzogene Blechkästen, indem er deren Inhalt mit Hilfe einer Wage gleich auf 20 kg bemißt. Die Kästen werden zum Erkalten fortgetragen, die nach mehrstündigem Stehen erstarrten Zementkuchen werden herausgestürzt und

zum Ablagern aufgestapelt[1]). Durch längere Ruhe vor der Weiterverarbeitung erlangt der Zement edlere Eigenschaften, er wird nerviger und elastischer. Der durch das am besten 6 Wochen andauernde Liegen statthabende Reifungsprozeß besteht in der Ausscheidung des Kaurikopals und eines Teiles des Harzes. Frischer Zement ist des Schmierens und anderer Unzuträglichkeiten wegen unbequem zu verarbeiten. Die Kochdauer in der Zementpfanne schmelzender Schnelloxydationsöle kann sich beträchtlich, und zwar bis zu 5 Stunden im Gegensatz zum Tücherlinoxyn, verlängern. Plötzlich tritt Gerinnen der Schmelze ein, und der Zement ist gar. Wie hiermit angedeutet, beruht der Vorgang der Zementbildung auf Polymerisation, wenngleich natürlich Kondensationsprozesse nebenbei mitspielen können. Für Inlaid- und für Granitlinoleum wählt man häufig ebenfalls weicheres Plattenöl als für einfarbige Ware und sorgt außerdem für eine Herabminderung des Harz- und Kopalzusatzes.

Die Herstellung der Linoleumdeckmasse geschieht durch innigstes Vermischen des Kork- oder Holzmehles und der Farben mit dem Linoleum-

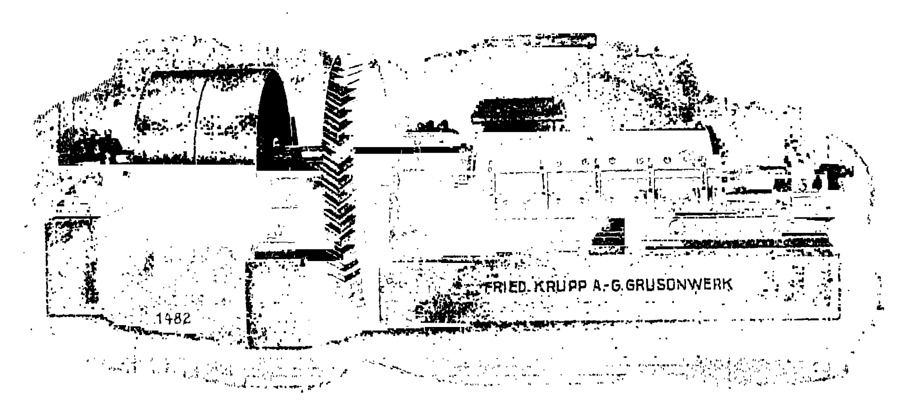


Abb. 22. Wurstmacher der Firma Friedr. Krupp, Grusonwerk.

zement. Je mehr Sorgfalt und Gründlichkeit auf diese Arbeit verwendet wird, desto schöner fällt hinterher das Erzeugnis aus. Sauberkeit und Übersichtlichkeit der ganzen Anlage tragen sehr viel zu einem guten Ergebnis bei und vermindern dadurch die Herstellungskosten. Es ist verständlich, daß eine zweckmäßig verknetete Linoleummasse, in welcher die einzelnen Bestandteile so gründlich miteinander verbunden sind, daß sie sich nicht mehr erkennen lassen, alle Vorteile für sich hat. Dieses Ziel erreicht man mit einem Satz von Walz- und Mischmaschinen, welche der Linoleumstoff in der richtigen Reihenfolge zu durchlaufen hat. Die wertvollste Maschine ist dabei unstreitig der eigenartig gebaute Wurstmacher (Abb. 22), der wie die übrigen Linoleummaschinen von der Firma Friedr. Krupp, A.-G., Grusonwerk in Magdeburg geliefert wird. Abb. 22 gibt eine Vorstellung vom Aussehen des Wurstmachers, der nach den gleichen Leitlinien wie die im Haushalte benutzten Fleischmaschinen geschaffen worden ist. Er besteht aus einem 1,30 m langen, heiz- und kühlbaren Zylinder, der längsgeteilt ist und daher nach Lösung der Schrauben in zwei Hälften zerlegt und aus-

1) Chem. Rev. 1912, **19**, 5.

einandergeklappt werden kann. Eine Welle, die im Innern der Maschine achtkantig geschmiedet ist, durchsetzt den Zylinder längs und durchbohrt seine beiden Stirnseiten. Auf sie aufgereiht ist eine Anzahl von 312 mm im Durchmesser haltenden Messerscheiben mit je drei Schneiden, wie sie in der Abb. 23 bei d und e zu sehen sind, und zwar derart, daß immer eine Scheibe mit ihren Schneiden gegen die andere im gleichen Sinne fortschrei-

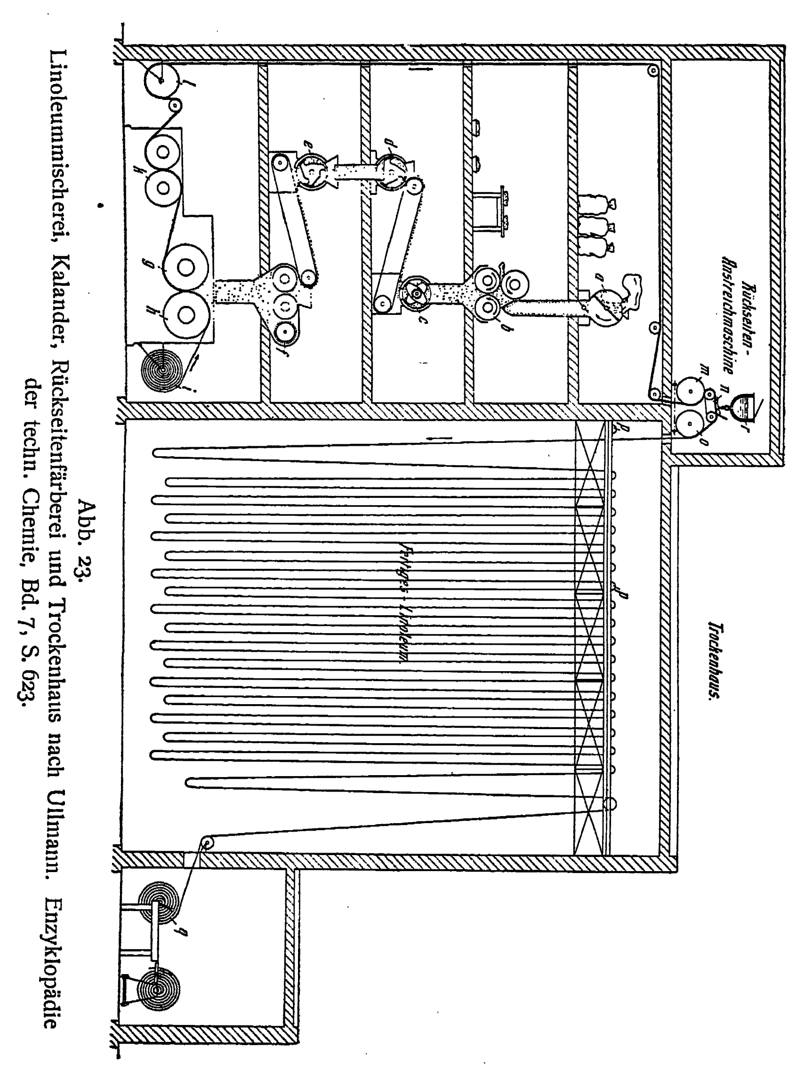


Abb. 23.
Linoleummischerei, Kalander, Rückseitenfärberei und Trockenhaus nach Ullmann. Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 7, S. 623.

tend um etwa 8⁰ verdreht und außerdem durch einen dazwischen aufgeschobenen Ring getrennt ist. Auf diese Weise wird eine dreigängige Schnecke mit etwa einem Umgange gebildet, welche die gleichen Aufgaben zu erfüllen hat, wie die viel einfachere Schnecke in der Fleischmaschine. Da, wie gesagt, die Messerscheiben nicht eng aneinander schließen, sondern durch den Zwischenring auseinandergehalten werden, so lassen sie genügend Zwischenraum, damit sie zwischen die innen zu

beiden Seiten des Zylindermantels kammartig angeordneten kleinen Abstreichmesser durchstreichen können. Während die Stirnseite, an welcher der Einwurfstrichter den Deckel durchbricht, geschlossen ist, besteht die andere Stirnseite wie bei der Fleischmaschine aus einer gelochten Platte. Hinter dieser innen in der Maschine läuft der am Ende der Messerscheibenreihe auf die Welle aufgesteckte Auswerfer, der die in den Einwurfstrichter fallende Linoleummasse, nachdem solche durch die mit etwa 30 minutlichen Umläufen gehende Messerschnecke gehörig durchgemischt, verknetet und nach der Auswurfsöffnung hin bewegt worden ist, durch die Löcher der Lochscheibe in Form von Würsten preßt, welche durch davor kreisende Messer abgeschnitten werden. Der ganze Mischvorgang wird durch genügende Heizung des Wurstmachers stark erleichtert und begünstigt, da der plastisch werdende Linoleumzement gewissermaßen als Schmiermittel wirkt und dadurch den Kraftbedarf der Maschine, welcher sowieso zwischen 25—50 PS schwanken kann, bedeutend herabsetzt. Nachdem die Wirkungsweise des Wurstmachers geschildert worden ist, möge an Hand der Abb. 23 erläutert werden, in welcher Weise das Mischen des Linoleumstoffes ausgeführt wird. Die dazu nötigen Maschinen sind, um ihre gegenseitige Bedienung einfach und übersichtlich zu gestalten, übereinander in mehreren Stockwerken aufgestellt. Die Arbeit beginnt ganz oben bei a, wo in den Vormischer, einem kräftigen Blechzylinder mit Einfülltrichter und einer mit Stäben ausgerüsteten Rührwelle, von einem Arbeiter die abgewogenen Mengen an Kork- und Holzmehl nebst den Farbstoffen eingetragen und nach dem Schließen des Trichterdeckels solange trocken durchgerührt werden, bis von der Bedienungsmannschaft des senkrecht darunter stehenden schweren Dreiwalzenwerks b, die den Trockenmischer unten abschließende Klappe geöffnet wird. Infolgedessen fällt das Pulvergemenge durch einen staubdichten Blechschacht zwischen die beiden nebeneinander liegenden Hartgußwalzen von 1,30 m Länge und 40 cm Stärke und verbindet sich mit dem von links kommenden und durch die aufgelagerte dritte Walze von gleicher Größe breitgequetschten warmen Linoleumzement zur Linoleummasse. Die Walzen sind hierzu gerade so weit gelüftet, daß das Korkmehl-Holzmehl-Farbenpulver gerade verbraucht ist, wenn der letzte Zementbrei durchgelaufen ist. Die Verständigung zwischen beiden Maschinen erfolgt durch Glockenzeichen, damit die Arbeit ununterbrochen ihren Fortgang nehmen kann. Vom Dreiwalzwerk wandert der durch Abstreichmesser von den Walzen losgelöste Linoleumstoff in den darunter befindlichen Horizontalmischer c. Es ist ein heizbarer Zylinder mit einer entweder mit Stäben oder mit kräftigen Knetflügeln besetzten Mischwelle, der im ersteren Falle nur dazu bestimmt ist, den Stoff durchzurühren, im zweiten dagegen die Tätigkeit des weiteren Durchknetens auszuüben hat. Nach dem Verlassen des Horizontalmischers schafft ein Transportband die Linoleummasse in die Wurstmacher d und e, von denen sie zur Kratzmaschine f gelangt. Dieses Zweiwalzwerk besitzt zwei nebeneinander liegende Hartgußwalzen von 93 cm Ballenlänge und 40 cm Durchmesser, sowie eine dagegen stellbare, mit spitzen gehärteten Stahlstiften besetzte, eiserne Trommel. Der Linoleumstoff fällt durch einen Trichter zwischen die Walzen, von denen die linke heiß, die rechte aber kalt gehalten wird. Die Masse bleibt nun an der kalten Walze haften, indem sie sie als Mantel umhüllt, doch werden aus ihr durch die mit 500 minutlichen Umdrehungen umlaufende Stachelwalze fortdauernd kleine Linoleumkörnchen herausgerissen, die möglichst heiß den Kalander

erreichen müssen. Die Mischungsverhältnisse für die einzelnen Linoleumsorten sind natürlich wechselnd. Gewöhnlich pflegt man die Mischungen folgendermaßen[1]) zu wählen:

Einfarbige Ware	Inlaidware	Granitware	Taylorware
25 kg Korkmehl	25 kg Holzmehl	25 kg Holzmehl	25 kg Korkmehl.
20 „ Zement	23—25 „ Zement	20 „ Zement	15 „ Schwarzöl.
10 „ Ocker	8—15 „ Farben	8—12 „ Farben	3,5 „ Ocker.

Mit Vorliebe benutzt man, weil damit erfahrungsgemäß stets die besten Resultate gewonnen werden, einen entsprechenden Zusatz von alter Linoleummasse bei der Herstellung frischer Ware. Die Linoleumabfälle mahlt man dazu nach dem Abreißen des Rückseitengewebes durch Zerquetschen auf einem geriffelten Zweiwalzwerke und gibt sie der neuen Masse gleich hinter der Dreiwalzmaschine b in Menge bis zu 30 Proz. bei. V. Scholz und C. Tiedemann[2]) wollen den Linoleumzement der Abfälle vorher durch Erhitzen mit Alkohol im Autoklaven regenerieren und dadurch wieder zäh und geschmeidig machen. Trotz Zurückgewinnung des Alkohols dürfte das Verfahren, wenn es die gehegten Hoffnungen sonst erfüllt, wohl an den Unkosten scheitern.

Da die Linoleumdeckmasse Kolophonium enthält, sind Körper, welche sich mit den Harzsäuren verbinden, gewöhnlich schädlich. In erhöhtem Maße zeigt Zink-, Magnesium-, Kalzium-, Bariumoxyd die unangenehme Eigenschaft, das Linoleum hart und brüchig zu machen. Farbmaterialien mit den genannten Oxyden sind vom Gebrauch auszuschließen. Dies gilt besonders vom Zinkweiß, aber es können Farben die genannten Bestandteile versteckt aufweisen, wie bei Lithopone z. B. ein Zinkoxydgehalt angetroffen werden kann, weshalb man Vorsicht bei der Verwendung besonders bei Inlaidware walten lassen muß.

Um später das Altern des Linoleums möglichst zu verlangsamen, wird bei der Öloxydation sowieso das milde wirkende Blei an Stelle des heftig oxydierenden Mangans als Katalysator angewendet. Besonders günstige Resultate versprach man sich von denjenigen Oxydationsverfahren, welche ganz von der Benutzung Sauerstoff übertragender Mittel absahen, und es läßt sich nicht leugnen, daß sich die diesbezüglich gehegten Erwartungen, wie Beobachtungen lehrten, verwirklichen lassen. Wo. und Wa. Ostwald[3]) meinen, durch Zusatz basischer oder neutraler Stickstoffverbindungen, wie Pyridin, Chinolin, Anilin, Dimethylanilin, Nikotin und andere Alkaloide die Selbstveränderung und schließliche Zerstörung von Ölbindemitteln auch beim Linoleum hintanhalten oder doch stark abschwächen zu können.

Zur Herstellung einfarbiger, granitähnlicher und längsgestreifter Ware dient der Linoleumkalander, eine mächtige Walzmaschine von 70000 kg Gewicht. Der fein gekörnte Linoleumstoff wird (Abb. 23) in den Walzenmund der beiden je 12 t wiegenden Preßwalzen g und h, welche eine Balkenlänge von 221 cm und einen Durchmesser von 91,5 cm besitzen, geschüttet und in je nach ihrem gegenseitigen Abstande, der willkürlich verändert und auf $^1/_{10}$ mm genau eingestellt werden kann, wechselnder Stärke auf das vom Juteballen i kommende Grundgewebe aufgewalzt. Die Walze h, an

1) Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chemie 7, 623. — 2) Engl. Pat. Nr. 143561/1920. — 3) D.R.P. Nr. 239289 u. 249955.

welche sich die zur Straffung und Vermeidung von Falten durch Bremsung an der Rolle i stark gespannte Jute fest anschmiegt, ist meistens mit feinen Längsriffeln versehen und wird gut gekühlt, während die Gegenwalze g hochpoliert und 110—120° heiß ist. Wie bereits erwähnt, haftet die Linoleummasse an kalten Flächen, an heißen klebt sie dagegen nicht an. So auch hier. Die heiße Walze g trägt auf das 210 cm breite Grundgewebe eine Linoleumdeckmasseschicht mit Spiegelglanz auf und drückt diese in die Maschen des Gewebes ein. Da sich die Auftragswalze etwas schneller dreht als ihre Gegenwalze, so werden die Linoleumkörnchen gestreckt und ineinander geschoben, wobei die Hitze gleichzeitig das Fett an der Oberfläche zum Schmelzen bringt und eine gegen Abnutzung schützende Walzhaut erzeugt. Die Linoleumbahn durchschreitet darauf das auf 60° angewärmte, hochglänzende, kleinere Walzenpaar k mit 61 cm Durchmesser, um eine weitere Glättung zu erfahren, legt sich dann mit seiner Spiegelseite behufs Abkühlung, wodurch die Schicht widerstandsfähiger und starrer wird, um die 1 m dicke kupferne, von kaltem Wasser durchströmte Kühltrommel l und nimmt nun ihren Weg nach oben durch die Rückseitenmaschine zum Trockenhause. Einfarbiges Linoleum wird in verschiedenen Farben braun, rot, grün, grau und schwarz in der meist gangbaren Breite von 2 m angefertigt. Die Schichtstärke schwankt dabei von 1,8—10 mm. In Deutschland sind die Maße 7, 6,25, 4,6, 4, 3,6, 3,3, 3, 2,4, 2,2, 2 und 1,8 mm eingeführt.

Gemasertes Linoleum entsteht, wenn zwischen die Preßwalzen g und h gekörnte Masse, die aus Linoleumstoff von zwei oder mehr voneinander abweichenden Farben gemischt ist, gebracht wird. Je 1 Körnchen wird zu einem langen schmalen Streifen ausgezogen und, da diese eben verschieden gefärbt sind, entsteht ein maserartiges Bild.

Nachahmungen von Granitgestein kann man also auf diesem Wege der eintretenden Verzerrung der Masseteilchen wegen nicht zustande bringen. Erstens einmal ist durch Aufschieben von Kuppelrädern mit gleicher Zähnezahl auf die Zapfen der Walzen g und h der zwischen beiden bestehende Unterschied der Umlaufsgeschwindigkeit aufzuheben und dann muß zweitens die Jute mit der bereits in richtiger und genau abgeglichener Höhe aufgetragenen verschiedenfarbigen Körnchenschicht den Walzen zugeführt werden. Dies geschieht, indem man die Juterolle i beseitigt und dafür unten am Kalander einen kurzen glatten Tisch anschraubt, an dessen freiem, von der Maschine abgewendeten Ende ein über die ganze Breite reichender Füll- und Auftragtrichter für Granitmasse befestigt ist. Das sich vom daneben befindlichen Juteballen abwickelnde und in diesem Falle der bedeutenden Spannung wegen besonders kräftige Grundgewebe läuft am Boden des Fülltrichters, welcher an der Austrittsseite mit einem regelbaren Schlitz versehen ist, hindurch und nimmt den gekörnten im Trichter liegenden Linoleumstoff in bestimmter regelbarer Auftraghöhe mit, gleitet dann über den erwähnten Eisentisch, wo die lose Linoleummasseschicht durch quer zur Laufrichtung der Ware hin und her schwingende Abstreichmesser auf durchaus gleichmäßige Höhe abgeglichen wird. Die Jute mit ihrer losen Linoleumschicht bewegt sich nun unter den Preßwalzen entlang von unten zur heißen Walze g weiter, legt sich mit der Masse nach innen und der Jute nach außen links straff an ihren Umfang an, tritt so von oben in den Walzenmund ein, umwandert die Walze h von unten nach rechts oben und gelangt über die Preßwalzen hinweg durch eine besondere Leitwalze

in einigem Abstande davon gehalten und vor Berührung behütet zum Glättwalzenpaar k, der Kühltrommel l und zum Trockenhause.

Bevor das Linoleum ins Trockenhaus gehängt wird, muß das Jutegewebe, welches gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist, dadurch leicht fault und mürbe wird, mittelst der über dem Trockenhaus stehenden Rückseitenfärbemaschine mit einem schützenden Ölfarbenüberzuge überkleidet werden. Bei der Rückseitenanstreichmaschine ist ein endloses Gummituch n über zwei schwache Walzen gespannt, auf welches ein Abstreichmesser mit wechselbarem Druck und veränderlicher Neigung niedergelassen ist. Durch die Leit- und Zugwalzen m und o wird das Linoleum mit der Rückseite nach

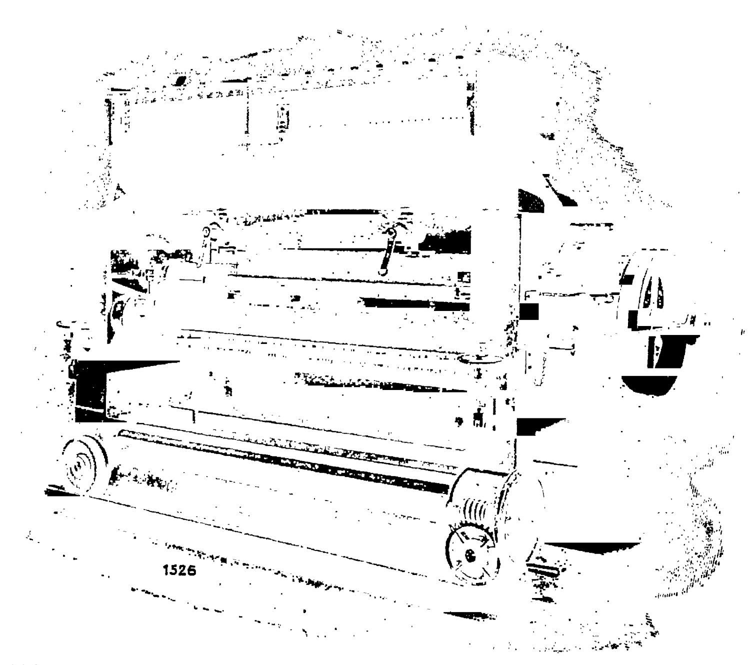


Abb. 24. Rückseitenfärbemaschine der Firma Friedr. Krupp, Grusonwerk.

oben gekehrt über das Gummituch und unter dem Abstreichmesser hindurchgezogen. Die dicke Ölfarbe fließt aus dem damit angefüllten Troge r durch zwei Hähne auf die Linoleumbahn und wird durch das Messer bis zur gewünschten Stärke abgekratzt. Das Lichtbild (Abb. 24) zeigt eine Ausführungsform der Rückseitenfärbemaschine. Die Rückseitenfarbe mischt man durch mehrstündiges Erhitzen und Verrühren beispielsweise aus 500 kg verdicktem Mangan-Leinölfirnis, 50 kg Kolophonium, 1000 kg Kreide und 100 kg Oxydrot zusammen [1]).

Das Trockenhaus ist in mehrere gegen 18 m hohe, 4 m breite und 50 m lange Einzelkammern geteilt, die oben ein Paar kräftige, längsdurchlaufende Trageisen in 2,25 m voneinander nebst den zugehörigen Laufstegen für die Bedienung enthalten. Quer über die Längsträger sind Halbrollen p aus Holz oder Blech (Abb. 23), welche mit ihren flachen Seiten auf den Eisen aufliegen und darauf verschoben werden können, gelegt. Mit

[1]) F. Fritz, Sechzig Jahre Linoleumfabrikation. Augsburg 1925, S. 77.

den Halbrollen p fangen Arbeiter die von der Rückseitenfärbemaschine ins Trockenhaus gleitende Linoleumbahn auf und legen sie die nasse, rot angestrichene Rückseite nach oben in 15 m lange Falten, welche sie der Ausziehseite zuschieben, bis die ganze Trockenkammer damit angefüllt ist, was bei Vorhandensein von 300 Halbrollen bei starker Ware mehrere Tage in Anspruch nimmt. Den Trockenraum beheizt man nach dem Füllen auf 45° und kann das gebrauchsfähige Linoleum je nach seiner Stärke in 3—4 Wochen herauswickeln.

Man kennt übrigens Trockenhäuser mit anderen als den beschriebenen Einrichtungen. Beispielsweise findet man an Stelle der verschiebbaren Halbrollen festgelagerte drehbare Rollen. Ferner hat man Trockenhäuser mit Vorrichtungen zum Trocknen im Liegen. Es sind dies 35 m lange Räume, in denen ein Eisengerüst mit einer Unzahl von Drahtlagen, die fachartig vom Boden bis zum Dache übereinander aufgebaut sind, bespannt ist. Auf diesen Drahtgittern sind die zu trocknenden 30 m langen Linoleumbahnen auf Seidenpapierzwischenlage mit der Spiegelseite nach unten und der frisch angestrichenen Rückseite nach oben ausgebreitet. Eingezogen werden die Linoleumbahnen, indem an ihrem Anfange eine Klammer befestigt wird, an der wieder ein Seil sitzt, welches durch die ganze Länge des Trockenhauses reicht. Beim Aufwickeln des Seiles mittelst einer Winde am anderen Ende des Trockengestelles wird das Linoleum in eine Abteilung auf die Drahtlagen gezogen. Ist diese mit Ware belegt, dann kommt die nächsthöhere daran und so fort, bis die Trockenkammer gefüllt ist. Die Liegetrockenhäuser sind häufig zum Trocknen für bedruckte Ware in Gebrauch.

Genau wie die Oxydation des Leinöls steht der Verlauf des Trockenprozesses des Linoleums in Beziehungen zur Luftfeuchtigkeit. Ein hoher Gehalt an Wasserdunst hemmt die Weiter- und Fertigoxydation beträchtlich und kann unter gewissen Begleitumständen zum Entstehen fehlerhafter Ware[1]) Anlaß geben. Diese, die sogenannte Spaltware, ist nur an den Außenflächen, wo sie mit Luft in Berührung kommt, trocken, während sich in ihrem Innern weiche, nicht genügend oxydierte und daher gegen Beanspruchung nicht den erforderlichen Zusammenhalt aufweisende Linoleummasse findet. Sie läßt sich infolgedessen durch Auseinanderreißen in zwei Teile spalten. Erst im Trockenhause gewinnt also Linoleum den erforderlichen Zusammenhalt und die nötige Widerstandsfähigkeit gegen Biegen und sonstige Beanspruchung, indem vom Linoxyn, das durch Mischen mit dem Kork-, dem Holzmehl und den Farben sehr fein verteilt worden ist und daher eine große Oberfläche darbietet, weiterer Sauerstoff aufgenommen wird und dabei saure Gase ausgehaucht werden[2]). Taylorlinoleum, welches das niedrig oxydierte Schwarzöl enthält, zeigt recht schön die mächtigen Veränderungen, welche im Trockenhause stattfinden. Im Rohzustande ist es überaus verletzlich und brüchig, weshalb es mit äußerster Vorsicht behandelt werden muß, aber nach dem Trocknen, das unter Abgabe stark beißender Dämpfe vor sich geht, läßt es sich getrost um den Finger wickeln.

Ist das Linoleum trocken, aus dem Trockenhause herausgezogen und auf Rollen q (Abb. 23) aufgewickelt, dann werden die Rollen auf dafür vorgesehene Wagen geladen und in den Schneidesaal gefahren. Die Ware wird hier auf 35 m langen Tischen ausgebreitet, auf Fehler durchgesehen, an den Rändern glatt und auf richtige Breite zugeschnitten, zu 30 m langen Rollen

1) Kunststoffe, 9, 3. — 2) Kunstst. 9, 253—255.

verpackt und im Lagerraum abgeliefert. Auf dem Lager verwahrt man die Rollen bis zum Versand stehend auf, da sie beim langen Aufeinanderliegen infolge ihres großen Gewichtes leiden könnten.

Um dem Linoleum ein gefälligeres Aussehen zu verleihen, hat man die einfarbige Ware mit bunten Mustern bedruckt. Kleine Stücke, wie Teppiche, Vorleger usf. werden mit der Hand bedruckt, für Stückware und Läufer wendet man der niederen Kosten und der größeren Leistungsfähigkeit wegen aber Rotations- oder Flachdruckmaschinen an. Die Druckfarbe besteht zweckmäßig aus einer Mischung von Lack mit eingedicktem Firnis, mit der die trockenen Farbstoffe angerieben sind, und wird durch Zusatz von Sikkativ und von Verdünnungsmitteln in bezug auf Trockenkraft und Dickflüssigkeit geregelt.

Da sich jedoch der Farbenaufdruck an stark begangenen Stellen ungleichmäßig abtrat, wodurch der ganze Belag unansehnlich wurde, sann man auf Abhilfe und schuf Linoleum mit durch und durch gehenden Mustern. Diese Abart nannte man Inlaidlinoleum. Zahlreich sind die Wege, die man eingeschlagen hat, um diesen anscheinend so einfachen Gedanken zu verwirklichen, und demgemäß ist die diesbezügliche Patentliteratur [1]) recht umfangreich geworden.

Das erste und älteste Verfahren [2]), welches man anwandte, bestand in dem Ausstanzen von Figurenstücken aus einfarbigen Platten oder Bahnen und deren Zusammenfügung und Vereinigung durch Pressendruck zu bunten Mustern. Das Verfahren ist hauptsächlich in England und Amerika so weit ausgebaut worden, daß man Maschinen schuf, welche die ganze umständliche Arbeit automatisch mit großer Schnelligkeit und Genauigkeit besorgen. Es ist verständlich, daß infolge der für die Maschinen nötigen verwickelten Schneid- und Preßwerkzeuge die Kosten für die Einrichtung eines neuen Musters sehr hohe sind. Dafür ist dann aber freilich eine tägliche Anfertigung von vielen tausend Quadratmetern damit nichts Überwältigendes. In jüngster Zeit hat sich diese Arbeitsweise in ihrer einfachsten Form für die Herstellung von durchgehend gemasertem Parkettlinoleum auch in Deutschland Eingang verschafft.

Ein anderes Verfahren, welches sehr weite Verbreitung erlangt hat, benutzt nicht fertige Stücke, sondern schüttet die Figurenteile aus losem gekörntem Linoleumstoff auf die Jute auf und vereinigt das Ganze durch starken Druck zu einem Muster. Auch hierzu waren anfangs kostspielige Einrichtungen erforderlich [3]), es gelang jedoch durch Vereinfachungen, die vom linoleumtechnischen Standpunkte freilich als Rückschritt zu bezeichnen sind, die Methode wirtschaftlicher und leistungsfähiger zu gestalten. Zuerst arbeitete man so, daß eine durch Wände von etwa 15 mm Höhe in 1200 Stück gleichgroße Quadrate geteilte Rahmenform aus Rotguß oder aus Stahl von den Ausmaßen $100 \times 208{,}5$ cm auf ein 215 cm breites Leinengewebe, das von einem Ballen über den Arbeitstisch abgerollt wurde und den Boden der Form bildete, aufgelegt wurde. Die oberen Öffnungen der Form wurden mit über die ganze Fläche der letzteren reichenden Zinkblechschablonen, die mustergemäß durchbrochen waren und deren Anzahl sich nach der in Frage kommenden Farbenzahl richtete, belegt und mit dem dazugehörigen losen Linoleumstoff beschickt, der natürlich nur in die Ab-

---

1) Literaturzusammenstellung: Fritz, Gummimarkt 1912, **6**, 71. — 2) Hugo Fischer, Geschichte, Eigenschaften und Fabrikation des Linoleums. 2. Aufl. 1924, S. 81, bringt eine eingehende Beschreibung der Inlaidlinoleumverfahren. — 3) Fritz, Kunstst. 1913, **3**, 44.

teilungen hineinfallen konnte, die unbedeckt waren. Wurden darauf die weiteren Schablonen der Reihe nach gewählt, welche immer diejenigen Öffnungen der Form, in denen sich bereits Stoff befand, schützten, und wurde jedesmal dabei die abweichend gefärbte Linoleummasse in die jeweils dann freiliegenden Zellen der Form eingetragen, so kam man zu schachbrettartigen und ähnlichen Mustern. Nach dem Beseitigen der Schablonen wurden in die einzelnen Quadrate der Form genau hineinpassende Holzstempel eingedrückt, was sich ohne Schwierigkeiten ausführen ließ, da sie sämtlich in richtiger Anordnung an einer einzigen Holzplatte befestigt waren. Dadurch gewannen die in den Zellen befindlichen lockeren Linoleumwürfel Zusammenhang und hafteten am Leinen an. Da nun die Rahmenform samt dem in ihr steckenden Preßblocke hochgehoben wurde, förderte letzterer, indem er nachrutschend mit seinen Stempeln unten wieder aus den Quadratzellen herausdrang, die Linoleumschicht frei auf das Leinen heraus. Die Linoleumwürfel, die bisher durch die Zellwände getrennt waren, lagen jetzt frei, berührten aneinander anschließend und bildeten eine ununterbrochen mosaikartig gemusterte Fläche. Nachdem das Leinengewebe mit der darauf lastenden gewürfelten Linoleummasse um die Breite der Rahmenform, also um eine Länge von 1 m vorwärts bewegt worden war, vollzog sich der geschilderte Arbeitsgang in der gleichen Reihenfolge von neuem und dadurch, daß das jedesmal folgende gemusterte Linoleumstück scharf an das vorhergehende anschloß, bildete sich eine fortlaufende zusammenhängende Linoleumbahn[1]). Auf die Oberfläche der bunten Linoleumschicht legte sich während des Vorwärtslaufens das spätere Grundgewebe aus Jute und wurde mit dem Masseauftrag durch den Druck einer geheizten hydraulischen Presse zu einer schön in sich zusammenhängenden Linoleumbahn vereinigt. Nach dem Abziehen des der Unterseite anhaftenden leinenen Hilfsgewebes hatte man nach dem Umwenden die Schauseite des fertigen Inlaids vor sich, der durch Anpressen an heiße hochpolierte Stahlplatten die erforderliche Glättung zuteil wurde. Das Arbeiten ging jedoch sehr langsam vonstatten, da von vierfarbigen Mustern täglich nur gegen 100 qm angefertigt werden konnten. Die zur Steigerung der Produktion erdachten Inlaidmaschinen waren umständlich und teuer.

Da man durchaus genötigt war, eine erhebliche Mehrleistung zuwege zu bringen, entschloß man sich schließlich auf die Benutzung von Rahmenformen überhaupt zu verzichten und die Schablonen allein anzuwenden. Auf die scharfe Abgrenzung der Figuren, die sich von der Oberfläche an durch die ganze Stärke der Ware bis auf das Grundgewebe erstreckte und das eigentlich Wertvolle des Verfahrens darstellte, mußte man somit leider verzichten, doch heimste man dafür den großen Vorteil ein, in der Linienführung der Muster gänzlich unbeschränkt zu werden und leicht teppichartige Wirkungen erzielen zu können. Heutzutage wird das Verfahren so ausgeübt, daß über einen 12—20 m langen eisernen Tisch (Abb. 25), der an seinen beiden Endseiten mit je einer großen Leitwalze versehen ist, ein endloses Transportband umläuft, auf welches das sich von einem Ballen abrollende Jutegewebe zu liegen kommt. Über der auf der ganzen Tischlänge glatt ausgestreckt lagernden Jute ruhen auf einem heb- und senkbaren Anheberahmen die Schablonen mit ihren mustergemäßen Aussparungen eine hinter der anderen in einem Abstande, wie es die Wiederkehr der Figuren verlangt, meistens jedoch um die Schablonenlänge von 1 m voneinander

1) Eine Abbildung der Rahmenformeinrichtung findet sich Kunstst. 1913, **3**, 44.

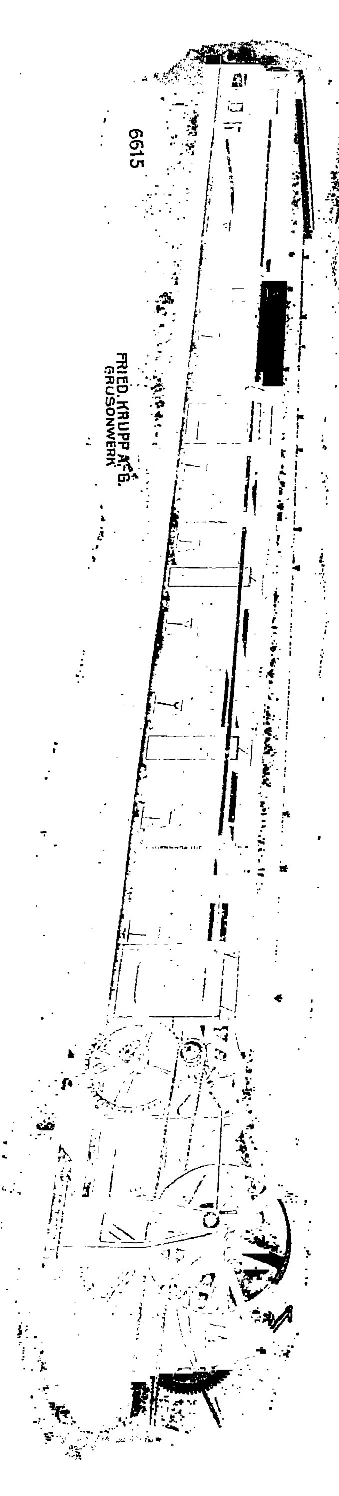



Abb. 25 Arbeitstisch für Inlaidlinoleum der Firma Friedr. Krupp, Grusonwerk.

entfernt. Zur Arbeit werden die Schablonen, z. B. bei 3,3 mm dickem Inlaid, der Jute bis 15 mm genähert und dann durch eine jede mit einem hin und her bewegten Zinkblechstreifen der zugehörige bunte Linoleumstoff auf das Grundgewebe aufgetragen. Liegt z. B. ein Muster aus roten Spiralen und gelben Sechsecken auf mattblauem Grunde vor, so sind in die erste Schablone Öffnungen eingeschnitten, welche den Spiralen entsprechen, so daß hier also die hinaufgeworfene rote Masse in Form von Spiralen auf die Jute durchfällt; bei der nächsten Schablone, die nur Durchbrechungen in Gestalt von Sechsecken besitzt, kommen in gleicher Weise die gelben Sechsecke auf das Rückseitengewebe, und zuletzt wird von der Endschablone, bei der nur die Spiralen und die Sechsecke abgedeckt sind, während die übrige Fläche offen ist, der mattblaue Grund aufgeschichtet, womit das gesamte Muster aus Linoleumkörnchen zusammengestellt ist. Jedesmal werden sämtliche Schablonen gleichzeitig betätigt, die dann, nachdem durch sie der Linoleumstoff auf die Jute gefallen ist, hochgehoben werden, damit das Gewebe samt seinem Auftrage um Schablonenbreite, d. h. um 1 m vorwärts wandern kann, und darauf werden sie behufs abermaliger Füllung wieder niedergesenkt, ein Spiel, das sich in dieser Weise fortwährend gleichmäßig nacheinander wiederholt. In einer Stunde können so etwa 50 bis 60 m fertiggestellt werden. Am Ende des Tisches, wo das endlose Transportband über die dort befestigte Leitrolle nach unten umbiegt, um unter dem Tische hindurch nach seiner Anfangsseite zurückzugelangen, steht eine mächtige hydraulische Presse (Abb. 26), die 60—80 kg Druck auf 1 qcm ausüben kann und Preßflächen von 2,20 × 1,10 m besitzt. In die Presse wird die Jute mit der losen mustergemäß aufgeschichteten Linoleummasse nach sorgfältigem Überdecken

mit einem Leinengewebe unter Vermeidung jeglicher Falten genau so absatzweise, wie die Füllung der Schablonen vor sich geht, gezogen und mit 80° heißer unterer Preßplatte zusammengepreßt, damit der Stoff mit der Jute fest zusammenbackt. Die obere Preßplatte wird zum Unterschied davon kühl gehalten, weil das die Verschiebungen der Massekörnchen, um Verwischung des Musters zu vermeiden, hindernde Leinengewebe nach

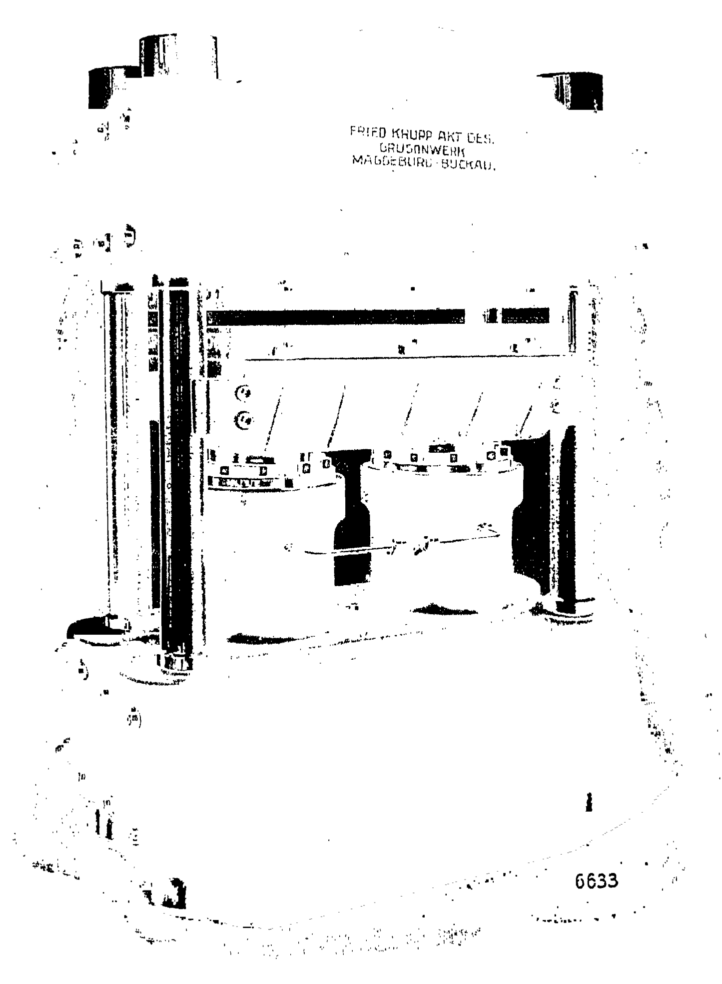


Abb. 26. Linoleumpresse der Firma Friedr. Krupp, Grusonwerk.

dem Verlassen der Presse abgezogen werden muß, was bei einem heißen Anpressen kaum möglich wäre. Obwohl sodann bereits eine zusammenhängende buntfarbige Linoleumbahn geschaffen worden ist, muß diese nach dem Einreiben mit Paraffin noch zweimal gegen eine 120° heiße spiegelglatte Stahlplatte durch hydraulischen Druck gequetscht werden, damit die Gewebeeindrücke verschwinden und die Oberfläche hochglänzend wird. Nach dem Anstreichen der Rückseite mit roter Schutzfarbe und nach vierwöchentlichem Trocknen bei 45° ist das Inlaid, mit dem der

wollartige Eindruck von Teppichen in erstaunlicher Natürlichkeit nachgeahmt werden kann, verkaufsfähig.

Das Mosaikverfahren zur Herstellung von Inlaid mag als letztes besprochen werden[1]). Es ist das verwickeltste, erfordert viel Erfahrung und einen großen maschinellen Apparat, läßt aber eine unbeschränkte Anzahl von Farben im Muster zu, wodurch hübsche Wirkungen erzielt werden, doch ist die Oberfläche der Ware nicht ganz so geschlossen und glatt wie die vermittelst des Schablonenverfahrens erzeugte. Das durchgemusterte Linoleum wird durch mosaikartiges Zusammenkleben lauter verschiedengefärbter kleiner Würfel von 4 mm Seitenlänge aufgebaut. An einem ganz einfachen schachbrettartigen Muster aus kleinen abwechselnd weißen und schwarzen Vierecken möge das Verfahren erläutert werden. Zuerst walzt man 4 mm starke weiße und schwarze Linoleumbahnen, aus denen Platten mit 50 cm Seitenlängen geschnitten werden. Jede einzelne Platte wird gründlichst mit einem Ölharzkitt[2]) aus in Benzol aufgelöstem Linoleumzement eingeschmiert. Dann wird immer eine weiße auf eine schwarze gelegt und mit dem Aufschichten in der gleichen Weise fortgefahren, bis ein Block daraus hergestellt worden ist, der fest zusammengepreßt wird und dann über $^1/_2$ m Höhe aufweisen muß. Zwecks Abbindens des Kittes folgt ein Trocknen bei 50°. Eine Schneidemaschine schneidet darauf von dem Kubus 4 mm dicke Scheiben ab, die auf der flachen Seite weiß und schwarz gestreift aussehen, auf der Schmalseite aber aus abwechselnd weißen und schwarzen Quadraten bestehen. Aus diesen Platten wird durch Zusammenkleben abermals ein Block erzeugt, und zwar müssen sie dazu so aufeinandergestapelt werden, daß alle Längsstreifen parallel gelagert sind und an der anderen Blockfläche auf ein schwarzes Viereck der vorhergehenden Platte ein weißes der nächstfolgenden stößt. Die Stirnseite des Blockes trägt dann das verlangte schachbrettartige Muster und man hat nur nötig, von dem Kubus entsprechend starke Scheiben herunterzuschneiden, diese in richtiger Weise auf dem Jutegewebe aneinanderzulegen, zu befestigen und mit ihren Stoßfugen durch Kitt zu verbinden, um eine ununterbrochen fortlaufende Linoleumbahn zu erhalten. Je nach der Gestaltungsart des Musters wird eine Mindestanzahl von zu klebenden Blöcken notwendig, unter die man nicht herabgehen kann. Durch Weiterentwicklung der eben beschriebenen Arbeitsweise gelang es, eine ganz hervorragende Holzmaserung zu schaffen. Dazu werden Platten, die auf dem Kalander durch Auswalzen von in verschiedenen Farbtönen gemischtem Linoleumstoff gewonnen werden und auf der flachen Seite bereits eine plumpe, weil breitstreifige Maserung vortäuschen, so aufeinander gehäuft, daß sämtliche Streifchen nach derselben Richtung weisen. Anfangs hatte man diese Platten ebenfalls mit einem Linoxynharzkitt zu Blöcken verleimt, später hat man jedoch die ihnen in der Wärme innewohnende eigene Klebkraft ausgenutzt und sie noch heiß unter starkem hydraulischem Druck zu Blöcken vereinigt. Ein Schnitt parallel zur Streifchenrichtung und senkrecht zur Schichtungsebene liefert schön gemaserte Linoleumflächen. Durch zweckmäßige Verbindung von Teilen solcher Maserblöcke werden die hübschesten Parkettmuster hervorgebracht.

Die Herstellung der Linoleummasse für das Inlaid geschieht in der gleichen Weise wie für einfarbige Ware. Da aber der Farbton fortwährend

1) H. Fischer, Linoleum 1924, S. 103, ausführlichere Beschreibung. — 2) Farbenztg. 1923/24, **29**, 1961.

zu wechseln ist und durch die jedesmal in den Mischmaschinen verbleibende Masse ein Abfall entsteht, hat man diese zur Herabdrückung des unvermeidlichen Verlustes auf ein möglichst niedriges Maß sehr viel kleiner gewählt, als sie beim Unilinoleum gebräuchlich sind. Außerdem wäre für das Schablonenverfahren der von der Kratzmaschine kommende Stoff in seiner Körnung viel zu grob, weshalb er mit Schleudermaschinen (Desintegratoren) noch feiner zerschlagen werden muß. Etwa dann noch vorhandene grobe Teilchen werden sorgfältig ausgesiebt. Um namentlich im Sommer leicht eintretendes Ankleben der Masse an die Schablonenbleche zu verhüten und dem Stoff die wollartige Verfilzung zu nehmen, ihn also pulvriger zu machen und dadurch schärfere Figurenumrisse zu erzielen, muß der Inlaidstoff bis zum Augenblicke seiner Verarbeitung in Kühlzellen, in denen durch Eismaschinen eine niedrige Temperatur aufrecht erhalten wird, aufbewahrt werden. Naturgemäß werden bei der durchmusterten Ware viele lichte Töne und unter diesen wird blendendes Weiß benötigt. Da nun das im Linoleumzement befindliche Linoxyn glücklicherweise im Lichte vollständig ausbleicht, kann dieser Forderung ohne weiteres Genüge geleistet werden.

Linoleum soll, wenn möglich, erst nach längerem Ablagern benutzt werden. Bei der Verlegung muß man alle gebotene Sorgfalt walten lassen. Jegliche Vertiefung, jedwede Erhöhung des Unterbodens ist vorher vollkommen zu beseitigen; denn selbst das dickste Linoleum schmiegt sich an seinen Untergrund innig an und verrät später an seiner Oberfläche alle etwa darauf vorhandenen Unebenheiten, die einen häßlichen Anblick darbieten. Die Abwesenheit von Feuchtigkeit oder nassen Stellen im Unterboden muß mit Gewissenhaftigkeit ermittelt werden, da sonst im Linoleumbelage mit Sicherheit Beulen und Blasen auftreten, die zu Zerstörungen Anlaß geben können. Zwecks dauerhaften Festliegens soll Linoleum möglichst durchgängig auf dem Untergrunde festgeklebt werden. Der leicht verderbliche und unzuverlässige Mehlkleister mit Zusatz an dickem Terpentin ist seiner leichten Zersetzlichkeit wegen, wenn irgend angängig, zu vermeiden. Der größeren Sicherheit halber wähle man einen Harzkitt, über dessen Güte kein Zweifel herrscht und der nach dem Trocknen durch Begehen des Belages nicht zu Staub zerfallen darf. Durch Zusammenschmelzen von 200 kg weichem Manilakopal, 550 kg Kolophonium, 65 kg Leinölfirnis und 185 kg Spiritus gewinnt man einen vollständig verläßlichen Klebestoff. Auf feuchtem Unterboden ist ein Asphaltkitt sehr zu empfehlen.

Damit der Linoleumbelag immer einen gefälligen Anblick gewährleistet und nicht vorzeitig zerstört wird, muß er aufmerksam gepflegt werden. Rücksichtlose Behandlung mit Sodawasser oder scharfen Seifenlaugen, wodurch die Ölbestandteile mit der Zeit aus der Masse herausgelöst werden, darf nicht stattfinden. Zum Abwaschen und Säubern ist eine neutrale Seife zu nehmen, und nach dem Trocknen hat man zur Erhaltung der früher erwähnten Walzhaut das Linoleum mit einem wachsartigen Überzuge durch Einreiben mit guter Bohnermasse zu versehen.

11. Linkrusta.

Linkrusta[1]) ist eine Wandbekleidung und besteht aus einer starken Papierbahn, welche mit einer linoleumartigen Masse überzogen ist, während die aufgetragene Schicht außerdem mit mustermäßigen Prägungen versehen ist.

1) Chem. Rev. 1914, **21**, 157 u. Ullmann, Enzyklopädie **7**, 614.

Walton suchte seinem Linoleum eine weitere Verbreitung zu geben und kam unter anderem auf den Gedanken, es zu einem Wandschmuck umzuschaffen[1]). Infolgedessen verbilligte er die Masse durch größeren Farb- und Füllmittelzusatz, nahm als Stoffträger Papier und verschönte die Oberfläche des Erzeugnisses durch Einpressen von Mustern und Figuren, welchen durch Bemalen und weitere Ausschmückung ein gefälligeres Aussehen verliehen wurde.

Die Rohstoffe für Linkrusta sind die gleichen wie beim Linoleum. Linkrustafabriken, welche nicht an Linoleumwerke angegliedert sind, bereiten sich das notwendige Linoxyn nach dem beschriebenen Schnelloxydationsverfahren von Walton[2]) oder von Bedford[3]) selbst, da der Aufwand für Anschaffungs- und Betriebskosten dabei bedeutend geringer ist als für die großen Oxydationshäuser. Der Zement wird meistens durch einfaches Verschmelzen von 1000 kg Linoxyn und 220 kg Kolophonium unter Einstreuen von 6 kg reinem Kalkhydrat gewonnen. Will man jedoch den Kopal, wie beim Linoleum, beibehalten, dann nimmt man dafür entsprechend weniger Harz und läßt das härtende Kalziumhydroxyd fort, indem man z. B. 1000 kg Linoxyn, 160 kg Kolophonium und 60 kg Kaurikopal durch Schmelzfluß vereinigt. Das Linoxyn schmilzt mit den Harzen bei etwa 150° zu einem dünnen Brei, welcher nach Ablauf von ungefähr 5 Stunden zu einem zähen Zement gerinnt. Nach dem Ablagern und dem Reifen hat er die gewünschten Eigenschaften, gut federnd und wenig klebend zu sein, erreicht.

Die Linkrustamasse muß tadellos durchgemischt sein, da etwaige härtere Teile das Papier zerreißen würden. Zu diesem Zwecke verwendet man die schon gerühmten Wurstmacher (Abb. 22), von jedoch nur 78 cm Länge bei 21 cm Zylinderdurchmesser und einer aus 24 Stück Messerscheiben zusammengesetzten Mischschnecke. Die Linkrustamasse hat längst nicht so weitreichenden Anforderungen zu genügen wie der Linoleumstoff und gleicht mehr einem plastischen Kitte, wie aus dem nachfolgenden Ansatz zu ersehen ist: 45 kg feines Holzmehl, 50 kg Linkrustazement, 20—25 kg Kreide, 5—20 kg Lithopone, 3 kg Bleiweiß, 1—15 kg Farbe, 3 kg Paraffin und 3 kg Firnis. Vorerst mischt man die pulverförmigen Materialien in einem großen Kasten mit einer Schaufel gut durcheinander, sprengt den Firnis, der zum Geschmeidigmachen dient, darüber und streut die Paraffinschuppen, welche das Ankleben an die Prägewalze verhindern sollen, dazu. Dann schneidet man den Zement in Stücke von derber Faustgröße, wirft eines davon in den Trichter des angeheizten Wurstmachers, schüttet soviel von dem trocknen Holzmehl-Farbegemisch hinterher als dem Gewichte des eingetragenen Zementstückes entsprechen dürfte, gibt abermals Zement hinein, darauf Farben usw., bis die ganze Mischung durch die Maschine gegangen ist und sie in Form von Würsten verlassen hat, welch letztere in untergestellten Blechkästen aufgefangen werden. Zur Erhöhung der Gleichmäßigkeit der Mischung läßt man die Würste noch drei- bis viermal durch den Wurstmacher gehen, um sie dann beim letztmaligen Austritt so schnell wie möglich mittelst Schaufeln nach dem dicht in der Nähe befindlichen Linkrustakalander zu tragen, damit sie inzwischen nicht etwa erkalten und durch Erhärten Anlaß zum Zerreißen des als Grundlage dienenden Papieres geben können. Der Linkrustakalander von Krupp ist

1) Engl. Pat. Nr. 958/1877, 1151/1879 u. 5118/1879. — 2) D.R.P. Nr. 83584. — 3) Engl. Pat. Nr. 7742/1893.

durch die Abb. 27 wiedergegeben und in der Schnittzeichnung Abb. 28 in seiner Wirkungsweise näher erläutert. Auf einer durch zwei am Fuße des Gestelles angeschraubte aufklappbare Lager getragenen Vierkantwelle wird die Papierrolle A aufgesteckt, von der sich das Papier mit der nötigen Spannung über eine kleine Leitrolle auf der Platte des Tisches B aufliegend zwischen die glatten Walzen D und C bewegt, von welchen die letztere obere mittelst des links sichtbaren Handrades durch Schnecke und Schneckenrad hoch und hinunter stellbar ist. Auf das über den Tisch gleitende Papier werden die heißen Linkrustamassewürste aufgehäuft, wo-

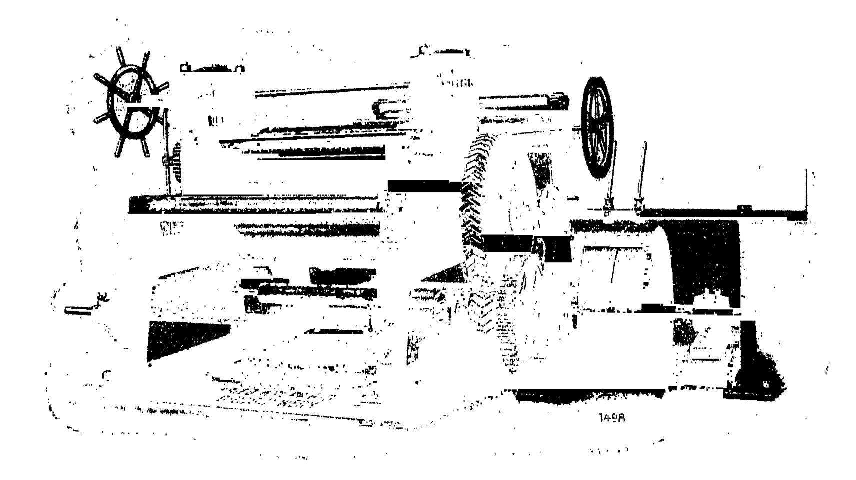


Abb. 27. Linkrustakalander der Firma Friedr. Krupp, Grusonwerk.

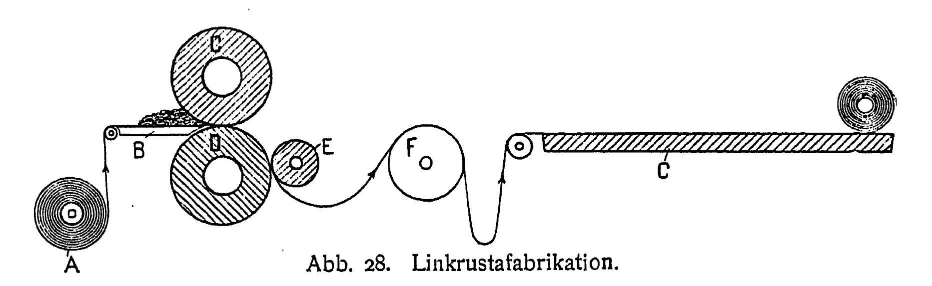


Abb. 28. Linkrustafabrikation.

durch das Papier mit einer je nach der Walzeneinstellung wechselnd dicken Schicht an Linkrustastoff überzogen wird. Nach dem Verlassen der Druckwalzen, von denen C heiß und D kalt gehalten wird, geht das Papier samt seinem Überzuge zwischen die an D angepreßte, aus Phosphorbronze oder Stahl angefertigte Prägewalze E hindurch. Dadurch wird in die weiche Masse ein der Gravierung entsprechender Abdruck eingeprägt, während ein Überschuß daran und die aus den Vertiefungen der Linkrustabahn herausgedrückte Menge nach oben hin entweicht und von Hand fortgenommen werden muß. Die Walze E wird gekühlt, weil abweichend von den sonstigen Feststellungen, die Linkrustamasse trotz ihres Paraffingehaltes beim Warmwerden daran ankleben würde. Nicht genügend durchoxydiertes Leinöl ruft übrigens ebenfalls gern Kleben hervor. Einen höheren Paraffin-

zusatz darf man aber nicht als Gegenmittel anwenden, da dann der Stoff nicht mehr genügend am Papier haften bleibt und sich loslöst, wobei Blasenbildungen, Losschälungen und ähnliche unangenehme Erscheinungen auftreten. Die geprägte Linkrustabahn wird von der mit Kratzenband bekleideten Walze F weitergeleitet und gelangt unter Einschaltung einer Ausgleichsfalte auf den 10—20 m langen Tisch, dessen Auflaufkante, um Brechen der Linkrusta hintanzuhalten, mit einer kleinen Leitwalze, wie Abb. 28 zeigt, ausgestattet ist. Am anderen Ende geht das Aufwickeln zu 16 m langen Rollen von Hand von statten. Das Hinwegziehen des Linkrustabandes über den langen Tisch geschieht zum Zwecke besseren Abkühlens. Sollte dieses etwa mangelhaft durchgeführt worden sein, dann kleben die einzelnen Windungen der Linkrustarolle zusammen, und die Ware ist verdorben. Durch kurzes Stehen auf dem Lager wird die Linkrusta verkaufsfähig, da es hinreicht, wenn die Außenhaut der Masse sich soweit oxydiert hat, daß beim Betasten kein noch so leichtes Haften festgestellt werden kann. Meistenteils wird Linkrusta in Masse einfach durchgefärbt geliefert, doch kann der Stoff ebensogut ungefärbt belassen werden, wodurch er einen weißgelben Ton annimmt und hinterher mit Ölfarbe wie gewünscht angestrichen werden kann. Sehr beliebt sind Doppeltöne, welche durch Überziehen der farbigen Ware mit einer zweiten Ölfarbenlage und daraufolgendem Überwischen mit Tuchlappen erzeugt werden. Durch diese Arbeitsweise wird der zweite Überzug nur von den erhabenen Stellen, wo dann die ursprüngliche Farbe wieder zum Vorschein kommt, fortgerieben, bleibt also allein in den Vertiefungen sitzen. Für besondere Wünsche erfolgt ein mühsames vollständiges Ausmalen der Figuren und Prägungen von Hand in bunten Farben. Ein Lacküberzug wird zuletzt zum Schutze darübergelegt. Infolge des hohen Leinölgehaltes ist die Linkrustawandbekleidung, die dazu ihres ziemlichen Gewichtes wegen an den Mauerflächen viel schwieriger als Tapete und darum sorgfältigst anzukleben ist, ziemlich teuer und gilt als Luxusgegenstand. Das vornehme und ansprechende Aussehen der Linkrusta hat ihr trotzdem aber einen nicht unbedeutenden Verbreitungskreis gesichert. Sonst wären die Linkrustafabriken, zumal die selbständigen Linkrustafabriken, überhaupt nicht lebensfähig. Große Überschüsse sind bei dieser Fabrikation jedoch kaum einzuheimsen.

Fetthärtung.

Bearbeitet von Dr. M. Hartmann, Dr. G. Meyerheim, Dr. H. Schönfeld, Prof. Dr. A. Skita, Prof. Dr. L. Ubbelohde.

Die Überführung der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Ölsäure oder der flüssigen, neutralen Fette (Glyzeride) in Säuren oder Fette von höherem Schmelzpunkt war lange Zeit ein ungelöstes, technisches Problem. Nachdem aber zuerst die teilweise Überführung der Ölsäure in höher schmelzende, für technische Zwecke brauchbare Säuren (Isoölsäure) möglich geworden war, gelang es in der letzten Zeit auch die flüssigen Fette durch direkte Anlagerung an Wasserstoff unter Verwendung von Katalysatoren in die entsprechenden festen Fette überzuführen und auf diese Weise nicht nur technische Fette, sondern auch Speisefette herzustellen. Durch die sog. Fetthärtung ist ein außerordentlicher, technischer Fortschritt gemacht worden, der nicht ohne tiefgreifenden Einfluß auf die Preisgestaltung der Öle und Fette sein wird.

I. Ältere Versuche, Fette und Fettsäuren zu härten.

Von Prof. Dr. L. Ubbelohde und Dr. M. Hartmann.

a) Ältere Verfahren zur Umwandlung der Ölsäure durch chemische Agentien.

Seit Bestehen der Stearinkerzen-Industrie (Milly und Motard 1833) war das Bestreben darauf gerichtet, das Glyzerin und die Ölsäure, die beiden als Nebenprodukte abfallenden Stoffe, so vorteilhaft wie möglich zu verwerten. Für Glyzerin war in Sprengstoffabriken und für Ölsäure in Seifenfabriken Absatz vorhanden, doch wurde so viel Ölsäure produziert, daß sie bald nur zu geringeren Preisen wie die meisten anderen Fette abgesetzt werden konnte, da die Seifenfabrikation höheren Bedarf an festen Fettsäuren hatte. Man versuchte deshalb, die Ölsäure in Produkte von höherem Schmelzpunkt umzuwandeln, um sie auch in der Stearinfabrikation verwerten zu können; seitdem die wissenschaftliche Chemie die hierfür grundlegenden Tatsachen festgestellt hatte, setzte eine systematische Bearbeitung dieses technischen Problems ein.

Die Umwandlung der Ölsäure in die stereoisomere Elaïdinsäure kann nur mehr historisches Interesse beanspruchen und darum seien die auf den Untersuchungen von Boudet[1]), Laurent[2]) und Meyer[3]) beruhenden Verfahren von Cambacères[4]), Jacquelain[5]), Jünneman[6]) und Wagner[7])

---

1) Boudet, Annalen **4**, 11; vgl. ds. Hdb. Bd. I S. 60 und Bd. III S. 150. — 2) Laurent, Annalen **28**, 253; vgl. ds. Hdb. Bd. I S. 60 und Bd. III S. 150. — 3) Meyer, Annalen **35**, 174; vgl. ds. Hdb. Bd. I S. 60 und Bd. III S. 150. — 4) Cambacères, Compt. rend. 1860, **50**, 1144; Journ. pr. Chem. 1860, **81**, 192; Dinglers polyt. Journ. **158**, 144. — 5) Jacquelain, Génie industriel 1859, 257; Dinglers polyt. Journ. 1857, **154**, 318. — 6) Jünneman, Dinglers polyt. Journ. 1857, **146**, 156; Compt. rend. 1858, 113; Polyt. Notizbl. 1857, 306. — 7) Wagners Jahresbericht 1857, 455.

hier nur kurz angeführt. Sie laufen darauf hinaus, die Ölsäure durch Behandlung mit Salpetersäure oder salpetriger Säure in ihr festes Isomeres vom Schmelzpunkt 44,5° umzuwandeln.

Diese Verfahren haben jedoch keine technisch bedeutende Anwendung gefunden, ebensowenig wie die Bemühungen B. Tilghmanns[1]), durch Einwirkung von schwefliger Säure bei 260° die Ölsäure in eine isomere, feste Säure umzuwandeln. In beiden Fällen, besonders in letzterem, waren die Ausbeuten klein.

Durch die Alkalischmelze der Ölsäure oder die Reaktion von Varrentrapp[2]), Ölsäure in Palmitinsäure umzuwandeln, wurde von Wagner, Jünneman[3]) Paraf-Javal[4]) und Cramer aufgegriffen und später mit einigem Erfolg von Olivier und Radison[5]) weitergeführt; auch wurde nach diesem Verfahren in der Fabrik von Fournier in Marseille gearbeitet und auf der Pariser Weltausstellung im Jahre 1878 auf diese Weise hergestellte Kerzen aus Palmitinsäure gezeigt. Doch war das Material nicht genügend rein und fand daher nur wenig Beifall. Auch auf dieses Verfahren wird man heute wohl nicht mehr zurückkommen. W. Schrauth[6]) änderte das Verfahren von Varrentrapp ab, indem er das Öl in Autoklaven mit 50proz. Alkalilauge erhitzte. Er erhielt so aus Clupanodonsäure Caprinsäure. Aber auch dieses Verfahren hat keine Bedeutung in der Industrie erlangt.

Man hat sodann versucht, durch Behandlung der Ölsäure mit den verschiedensten Stoffen feste Substanzen zu erhalten. De Wilde und Reychler[7]) erhitzten Ölsäure mit 1 Proz. Jod auf 270—280° im Autoklaven. Sie erhielten zwar 70—80 Proz. Stearin, gaben das Verfahren aber bald auf, da das Jod meist verloren ging und außerdem die Apparate zu stark abgenutzt wurden. Imbert[8]) stellte später ähnliche Versuche mit Chlor bei 120—150° an.

M. v. Schmidt[9]) hatte einen anderen Weg eingeschlagen. Er erhitzte Ölsäure mit 10 Proz. Chlorzink auf 180° und zersetzte das Gemisch mit Salzsäure. Das erhaltene Produkt bestand nach Benedikt[10]) hauptsächlich aus Stearolacton und Isoölsäure neben etwas gesättigten Fettsäuren. Das Verfahren, das einige Zeit in Österreich in Versuchsbetrieb war, wurde bald aufgegeben.

Noch weniger erfolgreich scheint der Vorschlag Knorres[11]) gewesen zu sein, Formaldehyd bei Gegenwart von fein verteilten Metallen oder Metallverbindungen auf Ölsäure einwirken zu lassen, wobei im wesentlichen Metallpasten entstanden sein dürften. Wenigstens hat K. Halpern[12]) nachgewiesen, daß die Schmelzpunktserhöhung des Produktes nicht auf die Bildung von festen Kondensationsprodukten der Ölsäure, sondern von Metallseifen zurückzuführen ist.

Dagegen stellten die von der Firma C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof hergestellten, sauren Ammoniakseifen[13]) ein gutes Kerzenmaterial dar. Wie die Augsburger Seifensiederzeitung[14]) mitteilt, wird die in Petroleum

1) Tilghmanns, Bayer. Industrie-Gewerbebl. 1859, 626. — 2) Varrentrapp, Annalen 1840, **35**, 210; vgl. ds. Hdb. Bd. I S. 233. — 3) Jünneman, Z. d. V. österr. Ing. 1866, 75; Dtsch. Industrie-Ztg. 1866, 175. — 4) Paraf-Javal, Bull. soc. chim. 1867, 532; Franz. Pat. Nr. 73270 vom Jahre 1867. — 5) Olivier u. Radison, Chem. Ztg. 1883, **7**, 422; 1884, **8**, 840. — 6) Schrauth, Chem. Umschau 1916, **23**, 158. — 7) De Wilde u. Reychler, Bull. soc. chim. 1879, **1**, 295. — 8) Imbert, Bull. soc. chim. 1899, **10**, 695, 707; U. S. A. P. Nr. 901905 vom 20. Okt. 1908. — 9) v. Schmidt, Monatshefte für Chemie 1890, 90. — 10) Benedikt, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 1891, **99**, 89. — 11) D. R. P. Nr. 172690 (1903). — 12) Hefter, Techn. d. Fette u. Öle Bd. III p. 785. — 13) D. R. P. Nr. 204708 (1906). — 14) Seifensiederztg. 1908, **35**, 535; vgl. ds. Hdb. Bd. III S. 153.

gelöste Fettsäure mit Ammoniakgas behandelt, wobei das saure Ammoniumsalz der Ölsäure ausfällt und nach dem Absaugen und Auswaschen mit Petroleum frei von Ölsäure und überschüssigem Ammoniak erhalten wird. Die so hergestellten Kerzen verbrennen ohne schädliche Gase zu entwickeln.

Auch durch Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure lassen sich aus Ölsäure Oxychlorfettsäuren herstellen, die dann mit Alkali oder Alkalikarbonaten zu Oxyfettsäuren umgesetzt werden können. Auf dieser Reaktion beruhen im wesentlichen die Verfahren von Imbert[1]) des Konsortiums für elektrochemische Industrie in Nürnberg, nach welchen halogene Fettsäuren und Oxyhalogenfettsäuren mit geringeren Sodamengen umgesetzt werden, als zur Neutralisierung und zum Austausch des Halogens erforderlich sind.

Auf ähnliche Weise hatte schon Zürrer nach dem D. R. P. Nr. 62407 (1891) versucht, chlorierte Fette durch Erhitzen unter Druck mit wasserstoff- und chlorbindenden, feinverteilten Metallen wie Eisen oder Zink in feste Fette überzuführen. Die Ausbeute an festen, chlorfreien Fetten war nach diesem Verfahren nur sehr gering, und es machte sich besonders der Nachteil geltend, daß aus der Monochlorstearinsäure Ölsäure in nicht unbeträchtlichen Mengen zurückgebildet wurde.

In diese Klasse gehören auch die zahlreichen Versuche, durch Behandlung von Ölsäure oder Oleïn mit Schwefelsäure Oxystearinsäure herzustellen. Bei diesem Prozeß bildet sich durch Anlagerung von Schwefelsäure an die Ölsäure zunächst hauptsächlich der Schwefelsäureester der Oxystearinsäure, der sodann durch Behandlung mit Wasserdampf verseift wird. Ein analoger Vorgang findet beim Oleïn statt, bei dem durch Verseifung des Schwefelsäureesters gleichzeitig Oxystearinsäure, Glyzerin und Ölsäure gebildet werden.

Wie viele Forscher, die dieses Gebiet erfolgreich bearbeiteten, z. B. Liechty und Suida[2]), gezeigt haben, verläuft dieser Prozeß nicht so einfach und namentlich sind auch die entstehenden Produkte nicht einheitlicher Natur. So setzt sich die entstandene Oxystearinsäure bei der Wasserdampfdestillation teilweise in Isoölsäure und Stearolacton um. Auch Ölsäure wird zurückgebildet, da die Einwirkung der Schwefelsäure nie eine quantitative ist. Hierzu ist noch zu bemerken, daß weder die Oxystearinsäure, noch die Isoölsäure oder die früher erwähnte Elaïdinsäure ein so gutes Kerzenmaterial ist wie die Stearinsäure.

Um dieses Verfahren hat man sich viel bemüht. Nach den Prozessen von Müller[3]), Jakobs, Hausamann[4]) und Fournier[5]) zerfiel die Oxystearinsäure fast ganz in Isoölsäure und Ölsäure. David[6]), Schukoff[7]), Wunder[8]) und Dreymann[9]) haben daher kräftiger sulfuriert und im wesentlichen das Anhydrid, das Stearolakton, erhalten, doch mußten sie aus dem gebildeten Material die Schwefelsäure nach besonderen Methoden entfernen. Auch die Ausbeute ließ nach diesen Verfahren viel zu wünschen übrig.

Mehr Bedeutung scheint dagegen dem amerikanischen Patent Nr. 772129

1) D. R. P. Nr. 206305 (1906); D. R. P. Nr. 208699 (1906); D. R. P. Nr. 214154 (1908). — 2) Liechty u. Suida, Mitteilungen des Wiener techn. Gewerbemuseums Bd. I, **31**, 59. — 3) D. R. P. Nr. 17264/[1881]; vgl. ds. Hdb. Bd. III S. 151. — 4) Franz. Pat. Nr. 335768/(1903). — 5) Franz. Pat. Nr. 263262/(1897); vgl. ds. Hdb. Bd. III S. 157. — 6) Franz. Pat. Nr. 252263/(1895). — 7) Schukoff, Fischers Jahresber. 1904, **50**, II, 496; vgl. ds. Hdb. Bd. III S. 152; D. R. P. Nr. 150738 (1902). — 8) D. R. P. Nr. 116695/(1899); Österr. Pat. Nr. 6766/(1901). — 9) D. R. P. v. 7. Juni 1903; vgl. auch Hefter, Technologie d. Fette u. Öle Bd. III, S. 792.

von W. M. Marton aus dem Jahre 1904 zuzukommen, das die Standard Oil Company erworben und weiter ausgebildet hat. Lewkowitsch[1]) hat dieses Verfahren, bei dem es sich um die Einwirkung der Schwefelsäure auf eine Petrolätherlösung der Ölsäure handelt, nachgeprüft und gute Ausbeuten erhalten. Auch im großen Maßstabe soll dieses Verfahren befriedigende Erfolge ergeben haben.

Dr. Bruno Wäser[2]) geht von der Sulfosäure des Oleïns aus, die er mittels elektrolytisch gewonnenen Wasserstoffs bei mäßiger Temperatur ohne Druck reduziert. Das Verfahren bedeutet einen Umweg und scheint deshalb — vielleicht läßt außerdem die Ausbeute zu wünschen übrig — keine Anwendung gefunden zu haben.

Auch derjenigen Arbeiten muß hier gedacht werden, durch welche die nahen Beziehungen der Ölsäure zu der Stearinsäure festgestellt wurden. Nachdem die Fähigkeit, Wasserstoff zu addieren, bei den niederen Fettsäuren zuerst bei der Crotonsäure[3]) nachgewiesen war, hatte Guido Goldschmidt[4]) im Jahre 1875 die Ölsäure und Elaïdinsäure in Stearinsäure und auch die Eruca- und Brassidinsäure in eine um zwei Wasserstoffatome reichere, gesättigte Fettsäure (Behensäure) umgewandelt, als er diese gesättigten Säuren bei 200—210^0 mit Jodwasserstoff und Phosphor behandelte. Diese Jodwasserstoffreduktion wurde später von einer Antwerpener Fabrik in großem Maße versucht.

Schließlich ist noch ein Versuch zu erwähnen von Schicht und Grün[5]), nach welchem die Ölsäure hydratisiert ist. Die Genannten erhitzten Salze der Ölsäure unter Druck mit Wasser unter Zusatz einer geringen Menge eines alkalisch reagierenden Stoffes. Sie erhielten auf diese Weise aus Ölsäure Oxystearinsäure durch direkte Wasseranlagerung.

Heute ist das Problem, Ölsäure zu härten, infolge der Marktlage nicht mehr aktuell. Noch im Jahre 1906 kosteten 100 kg Stearinsäure 92 M. und 100 kg Ölsäure 46 M.

Dagegen ist die Aufgabe, ungesättigte Öle und Fette zu hydrieren, wegen der geringen Kosten des Ausgangsmaterials und der infolgedessen vorhandenen größeren Preisdifferenz mit dem Stearin von viel größerem industriellen Interesse.

Besondere Bedeutung hat die Ölhärtung auch dadurch gewonnen, daß die in der Seifen- und Margarine-Industrie in großem Umfang benutzten, natürlichen festen Fette, Palmkern- und Kokosfett, aus Mangel an Zufuhr von Palmkernen und Kopra einen außerordentlich hohen Preisstand erreicht haben und es fraglich ist, ob fürs erste die Gewinnung der genannten Ölfrüchte dem ständig wachsenden Bedarf wird folgen können.

b) Die älteren Verfahren, Ölsäure zu hydrieren.

Die im Vorigen beschriebenen Verfahren waren nur als Notbehelf anzusehen, solange eine direkte Herstellung stearinartiger Massen aus Oleïnen durch Addition von zwei Wasserstoffatomen technisch noch nicht geglückt war. Trotz einiger Erfolge, wie z. B. bei dem „Schwefelsäureverfahren", konnte man sich der Überzeugung nicht verschließen, sich auf einem mehr

1) Seifensiederztg 1908, **35**, 753; vgl. auch ds. Hdb. Bd. III S. 151. — 2) Dr. Bruno Wäser, D. R. P. Nr. 247454. — 3) Kekulé, A. Suppl. 2, 100; Bulk. Ann. 1866, **139**, 66. — 4) Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 1875, Bd. **72**, II, 366. — 5) Schicht u. Grün, Chem. Umschau, 1916, **23**, 158; D. R. P. Nr. 287660.

oder weniger komplizierten Umweg zu befinden, denn es blieb natürlich das Verlockendste, durch Addition von meist weniger wie einem Gewichtsprozent Wasserstoff aus einem flüssigen Öl festes Fett zu erhalten. Infolgedessen wurden die Bemühungen, Wasserstoff direkt zu addieren, nie ganz aufgegeben und führten nach zahlreichen, unzulänglichen Versuchen schließlich zum Erfolg.

So hatte z. B. C. H. Tissier[1]) vorgeschlagen, Ölsäure unter Druck im Autoklaven, auf dessen Boden sich Zink befand, bei höherer Temperatur mit Wasser zu behandeln. Hierbei sollte die wässerige Schicht, auf der die Ölsäure schwamm, die direkte Verbindung des Zinks mit der Ölsäure zu Zinkpaste verhindern. Natürlich hat dieses Verfahren sich nicht bewährt.

Da die alten Reduktionsmethoden versagten, wurden schließlich neue gefunden. Zunächst ist die Verwendung des elektrischen Stromes bei der Hydrierung zu erwähnen und das erste Patent dieser Art rührt von dem Kerzenfabrikanten I. Weinek[2]) her; es wurde jedoch nur kurze Zeit ausgeführt. Kuess[3]) hat später das Verfahren dahin abgeändert, daß er während der Destillation der Fettsäure einen elektrischen Strom durch die Destillationsblase leitete. Hierbei sollte eine Elektrolyse des darin vorhandenen Wassers stattfinden. Das Verfahren dürfte jedoch keine Anwendung gefunden haben.

Sodann wollten Brangier, Magnier und Tissier[4]) gleichzeitig mehrere Ziele erreichen, indem sie die flüssigen Fette im Autoklaven mit Schwefelsäure spalteten und die Ölsäure sodann bei mehreren Atmosphären Druck in wässeriger Emulsion bei höherer Temperatur der Elektrolyse unterwarfen. Es hatte natürlich keinen Zweck, den ohnehin nicht einfachen Vorgang der elektrolytischen Reduktion der Fette noch durch den Prozeß der Fettspaltung zu komplizieren, und das Verfahren hat wohl auch infolgedessen nie eine praktische Bedeutung besessen.

Neuerdings hat auch B. Wäser[5]) eine Verbesserung dieses Verfahrens versucht, indem er vor der elektrischen Hydrierung die Schwefelsäureadditionsprodukte von Ölsäure und Glyzeriden von der freien Schwefelsäure abtrennt und dann in wässeriger Lösung mit guter Stromausbeute eine fast quantitative Ausbeute erreicht.

Ein dem Verfahren von Tissier ähnliches hat Bela Lach[6]) zur chemischen Reinigung von Ölen und Fetten angegeben. Er verwendet als katalytische Mittel Zinkstaub, Eisen- und Magnesiumpulver oder dergl. und setzt nachher zur Erzeugung von Wasserstoff verdünnte Säure zu.

Die Versuche von Hemptinne[7]) zeigen, daß durch elektrische Glimmentladung Ölsäure zu 33 Proz. in Stearinsäure umgewandelt werden kann, und daß man durch geeignete Apparaturen mit diesem Verfahren auch die Härtung und Geruchlosmachung der Fischtrane bewerkstelligen kann. Er ließ Oleïn einem Wasserstoffstrom entgegen über Metallplatten herabrieseln, zwischen denen elektrolytische Glimmentladung stattfand. Die Ausbeute an Stearin betrug etwa 50—60 Proz.

Die von Hemptinne benutzte Apparatur[8]) zeigt Abb. 29.

---

1) Franz. Pat. Nr. 263158, (1897). — 2) Österr. Pat. Nr. 10400, (1886). — 3) D. R. P. Nr. 87485. — 4) Franz. Pat. Nr. 291839 (1899); D. R. P. Nr. 126446 (1899); D. R. P. Nr. 132223 (1900); Engl. Pat. Nr. 3363 (1900); Österr. Pat. Nr. 6256 (1901). — 5) D. R. P. Nr. 247454, (1911). — 6) Vgl. Österr. Patentschrift Nr. 61142, ausgegeben 10. Sept. 1913. — 7) D. R. P. Nr. 167107 v. 30. März 1904, Nr. 166866 und Nr. 169410; vgl. ds. Hdb. Bd. III S. 152. — 8) Vgl. d. techn. Apparatur beim Fetthärtungsprozeß von Dr. J. Klimont, Chem. Apparatur 1916, **3**, 25.

Diese besteht aus einem an eine Druckleitung angeschlossenen Wasserstoffbehälter a, einer größeren Anzahl von in diesem befindlichen Metallplatten b, welche durch Glastafeln c voneinander isoliert werden. Die Metallplatten gerader Anzahl sind durch die Stromleitung f, diejenigen ungerader Anzahl durch die Stromleitung e verbunden; beide Leitungen führen zu einer Stromquelle. Durch das Rohr g wird das Öl in die Berieselungsvorrichtung d geleitet, von der es in dünner Schicht über die Metallplatten herabrieselt, auf welchen es durch den elektrischen Strom reduziert wird. Das Öl sammelt sich am Boden des Gefäßes a an und kann bei h abgelassen werden. Eine dieser sehr ähnliche Apparatur benutzt Hemptinne zum Geruchlosmachen von Tran.

Der Gedanke von Hemptinne wird in einem neueren Patent in ähnlicher Form wieder aufgenommen. H. A. Wielgolaski[1]) schließt an den Härtungsraum in größerer Anzahl Filter aus Metallgeweben an, durch welche ein Wechselstrom mit hoher Periodenzahl geleitet wird. Näheres über den praktischen Erfolg dieses Verfahrens ist bis jetzt noch nicht bekannt geworden.

Das Prinzip der Fetthärtung von Hemptinne wird mit dem von Sabatier und Senderens in einem Patent vereinigt, das Ernst Utescher[2]) für die Naamlooze Vennootschap „Ant. Jürgens Vereenigde Margarinefabrieken" in Oss erteilt worden ist. Der Patentanspruch lautet: „Verfahren zur Überführung von ungesättigten Fettsäuren und deren Glyzeriden in gesättigte Verbindungen mittels Wasserstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettstoffe unter gleichzeitiger Anwendung eines als Kontaktsubstanz wirkenden Metalles und elektrischer Glimmentladungen der Einwirkung des Wasserstoffs ausgesetzt werden."

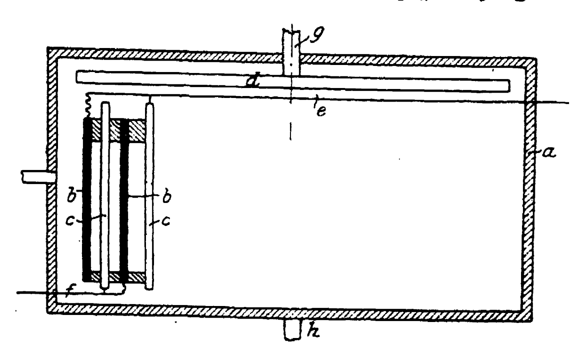


Abb. 29. Apparat zur Härtung von Fettsäuren mittels elektr. Glimmentladungen.

Petersen[3]) wollte in angesäuerter, alkoholischer Lösung die elektrolytische Reduktion der Ölsäure bei 35—40° durchführen, erhielt jedoch nur etwa 10 Proz. Ausbeute. Das Verfahren ist daher praktisch nicht anwendbar. Durch die angesäuerte, alkoholische Lösung des Reaktionsgemisches schickte er einen elektrischen Strom von 1 Amp. Stärke und 20 Volt Spannung, wobei ein Nickeldrahtnetz als Kathode, eine Tonzelle mit verdünnter Schwefelsäure als Diaphragma und darin Platin oder Kohle als Anode diente.

Die Patente der Chemischen Fabrik C. F. Böhringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, Nr. 187788 und Nr. 189322 aus dem Jahre 1906 scheinen das Erreichbare auf diesem Gebiet vorzustellen. Nachdem diese Firma längere Zeit ohne besonderen Erfolg versucht hatte, die geringen Stromausbeuten, welche mit Nickelkathoden erzielt werden, zu verbessern, und sie andererseits festgestellt hatte, daß unter Anwendung von Kathoden aus blanken Metallen, z. B. mit Platin, keine Hydrierung erfolgte, konnte sie unter Verwendung von palladinierten Palladium- und platinierten Platinelektroden sehr gute Erfolge durch elektrolytische Reduktion der alkoholischen Lösung von Fetten erzielen. Die Patentschriften beschreiben die Überführung der Ölsäure

1) Wiegolaski, D. R. P. Nr. 304479; ref. Chem. Umschau 1919, **26**, 83. — 2) D. R. P. Nr. 266662 v. 18. Febr. 1912. — 3) Petersen, Ztsch. f. Elektrochem. 1905, 549.

in Stearinsäure und des Oleïnsäureäthylenesters in Stearinester. Doch ist auch diesen Verfahren eine längere, technische Existenz nicht beschieden gewesen, besonders weil die Apparatur zu teuer und die guten Resultate nur bei den Reduktionen in alkoholischer Lösung erhalten wurden.

II. Moderne Fetthärtung durch gasförmigen Wasserstoff und Katalysatoren.

Von Prof. Dr. L. Ubbelohde und Dr. M. Hartmann.

Zu dem heute bereits in großem Maßstabe technisch ausgeführten Fetthärtungsverfahren mit Wasserstoff und Nickel als Katalysator haben die Arbeiten von Sabatier und Senderens[1]) den Weg gewiesen, die feststellten, daß Doppelbindungen ungesättigter Kolenwasserstoffe und anderer organischer Verbindungen aufgehoben werden, wenn Wasserstoff gemeinschaftlich mit Dampf der organischen Verbindung bei höherer Temperatur über frisch reduzierte Metalle, wie Kupfer, Kobalt, Platin, Nickel, Eisen u. a. m., geleitet wird[2]). Beide Forscher erkannten schon die überlegene katalytische Kraft des Nickels vor den übrigen unedlen Metallen.

Auch bei der Fetthärtung handelt es sich um die Aufhebung von Doppelbindungen in ungesättigten Fettsäuren, und es lag deshalb nahe, das Sabatiersche Verfahren für diesen Zweck zu benutzen. Normann tat dies zuerst, indem er in seinem ersten Patent das Sabatiersche Verfahren direkt auf Fettsäuren übertrug. In diesem Patent ist die für die moderne Fetthärtung maßgebende Beobachtung festgelegt, daß die Addition des Wasserstoffs an die Lückenbindungen der Fettsäuren und Fettsäureglyzeride bereits unterhalb der Siedetemperatur der Fette erfolgt, daß es also genügt, auf die Fettsäuren und Fette in flüssigem Zustande Wasserstoff und Nickel einwirken zu lassen, um sie in feste Produkte umzuwandeln. Diese Beobachtung war für alle späteren Verfahren von grundlegender Bedeutung, an technische Fetthärtung wäre ohne diesen Befund Normanns nicht zu denken, denn die Fettsäuren und in noch höherem Grade die Fette erleiden bei der Destillation unter normalem Druck eine weitgehende Zersetzung. Normann ist also als der Urheber der Fetthärtungsindustrie anzusehen, wenn auch diese erst viele Jahre nach der Entdeckung Normanns aufgekommen ist.

Die Geschwindigkeit der Reaktion bei der Fetthärtung hängt nun unter anderem davon ab, wie innig die drei Bestandteile, Nickel, Öl und Wasserstoff, miteinander gemischt werden. Dies hat seine Schwierigkeiten, weil drei Aggregatzustände vorliegen, nämlich das feste Nickel, das flüssige Öl und der gasförmige Wasserstoff. Zwar ist Wasserstoff etwas in Öl löslich, aber so wenig, daß genügende Berührung der drei Bestandteile nur durch starkes mechanisches Mischen möglich ist, was nach Ubbelohde und Svanoe[3]) in den folgenden drei verschiedenen Formen geschehen kann:

1. indem der Katalysator im Öl suspendiert und durch diese Suspension Wasserstoff in Blasen hindurchgeleitet wird (Normannsches Verfahren),

1) Chem. Centralbl. 1897, 1. 801; 1897, 2. 257; 1899, 1. 1270; 1900, 2. 167, 168, 312, 465; Ann. Chim. Phys. 1905 (8) IV, 319; Ber. 1911, **44**, 1984. — 2) D. R. P. Nr. 139457 vom Jahre 1901. — 3) Svanoe, Inaug.-Diss. Karlsruhe 1915; Ztschr. f. angew. Chem. 1919, **32**, I, 257ff. An dieser Stelle sei darauf aufmerksam gemacht, daß manche Resultate der Svanoeschen Laboratoriumsversuche sich mit den Erfahrungen in der Praxis des fabrikatorischen Härtungsbetriebes nicht decken.

2. indem der Katalysator auf große Flächen verteilt wird, über die Öl in dünner Schicht rieselt, während eine Wasserstoff-Atmosphäre auf die Öloberfläche einwirkt (Erdmannsches Verfahren),
3. indem der Katalysator in Öl suspendiert, diese ölige Suspension in feine Tropfen aufgelöst und in einer Wasserstoff-Atmosphäre verteilt wird (Wilbuschewitschs Verfahren).

Diese drei Mischungsverfahren enthalten prinzipielle Unterschiede. Die auf ihnen beruhenden, in der Technik angewandten drei grundlegenden Verfahren der Fetthärtung, die Verfahren von Normann, Erdmann und Wilbuschewitsch kann man daher als die Hauptverfahren bezeichnen, während alle sonst noch benutzten Fabrikationsarten nur als Modifikationen dieser drei, sei es in bezug auf den Katalysator oder die Apparatur, angesprochen werden können.

Im Folgenden soll aus diesem Grunde ausführlich auf diese drei Grundverfahren eingegangen werden.

a) Das Normannsche Verfahren.

In der Patentschrift[1]), die ihrer grundlegenden Bedeutung wegen hier ausführlich behandelt sei, wird zunächst auf die Arbeiten von Sabatier und Senderens[2]) Bezug genommen, und der weitere Wortlaut ist dann folgender:

„Wie die Erfinder nun gefunden haben, ist es mit Hilfe dieser Kontaktmethode auch leicht, ungesättigte Fettsäuren in gesättigte überzuführen. Man kann zu diesem Zwecke analog dem Schwefelsäureprozeß so verfahren, daß man die Fettsäuredämpfe mit Wasserstoff über das Kontaktmetall leitet, welch letzteres zweckmäßig auf einem geeigneten Träger, z. B. Bimsstein, verteilt ist. Es genügt aber auch, das Fett oder die Fettsäuren in flüssigem Zustande der Einwirkung von Wasserstoff und der Kontaktmasse auszusetzen.

Gibt man z. B. feines Nickelpulver, durch Reduktion im Wasserstoffstrom erhalten, zu chemisch reiner Ölsäure, erwärmt im Ölbad und leitet einen kräftigen Strom von Wasserstoffgas längere Zeit hindurch, so wird die Ölsäure bei genügend langer Einwirkung vollständig in Stearinsäure übergeführt. Die Menge des zugesetzten Nickels und die Höhe der Temperatur sind unwesentlich und beeinflussen höchstens die Dauer des Prozesses. Die Reaktion verläuft, abgesehen von der Bildung geringer Mengen Nickelseife, die sich mit verdünnten Mineralsäuren leicht zerlegen läßt, ohne Nebenreaktion. Dasselbe Nickel kann wiederholt gebraucht werden.

Wie die reine Ölsäure verhalten sich auch technisch gewonnene Fettsäuren ...

Ebenso wie die freien Fettsäuren verhalten sich auch deren in der Natur vorkommenden Glyzeride, die Fette und Öle. Aus Olivenöl entsteht nach dem beschriebenen Verfahren eine harte, talgartige Masse, ebenso aus Leinöl und Tran.

Es lassen sich also auf dem beschriebenen Wege alle Arten von ungesättigten Fettsäuren und deren Glyzeride leicht hydrogenisieren.

Es ist nicht erforderlich, in dem oben beschriebenen Verfahren zur Reduktion reinen Wasserstoff zu verwenden, sondern es können auch technische, Wasserstoff enthaltende Gase, wie z. B. Wassergas, zur Verwendung gelangen."

Das Normannsche Verfahren wird heute in großem Maßstabe angewendet, und zwar in der zweiten Form, indem das Öl mit dem Kalalysator versetzt und unter Rühren Wasserstoff eingeleitet wird. Nach diesem Verfahren arbeiten in Deutschland die Ölwerke Germania G. m. b. H. in Emmerich, in Holland die N. V. Ant. Jürgens Margarinefabriken Oss und in England Crosfield & Sons in Warrington.

---

[1]) D. R. P. Nr. 141029 v. 14. Aug. 1902 u. das engl. Pat. v. Jahre 1903 der Herforder Maschinenfett- u. Ölfabrik, Leprince & Siveke in Herford. Die Patente sind auf Grund der Normannschen Versuche angemeldet worden. — [2]) Vgl. Fußnote 1 S. 199.

Das Charakteristische dieses Verfahrens liegt darin, daß der Katalysator im Öl suspendiert wird, und durch die Suspension Wasserstoffblasen hindurchgeleitet werden. Die Berührung zwischen dem den Katalysator enthaltenden Öl und dem Wasserstoff findet also an der Oberfläche der Gasblasen statt.

Die im Fabrikbetriebe im Gebrauch befindlichen Apparate sind etwa folgendermaßen konstruiert (siehe Abb. 57):

Das Hydrierungsgefäß besteht aus Gußeisen und ist von einem Dampfmantel umgeben. Durch den Öleinlaß wird ein Gemisch von Öl und Katalysator eingefüllt; darauf wird die Rührwelle in Tätigkeit gesetzt, dann durch das Gaseinleitungsrohr Wasserstoff hineingedrückt und nun durch ein Dampfventil Dampf in den Mantel gelassen. Im allgemeinen nimmt man hierzu Dampf von 6—8 At. entsprechend einer Temperatur von 165—180°. Da die Anlagerung des Wasserstoffs an das Öl unter Wärmeentwicklung stattfindet, so steigt die Temperatur oft sehr schnell und so stark an, daß die Heizung unterbrochen werden muß; geschähe dies nicht, so könnten sowohl Öl wie Katalysator Schaden erleiden infolge Überhitzung. Die Temperatur wird an einem Thermometer abgelesen. Die am Härtungsgefäß festsitzenden Flügel haben den Zweck, die kreisende Bewegung des gerührten Öles zu brechen und dadurch eine innige Vermischung des Gases mit dem Öl-Katalysatorgemisch aufrecht zu erhalten. Ein fortwährend eingeleiteter Wasserstoffüberschuß wird durch ein Auslaßventil abgeleitet und kann nach Reinigung von mitgerissenen Öldämpfen von neuem benutzt werden. Durch einen Probehahn werden fortwährend Proben entnommen und auf ihren Schmelzpunkt geprüft, bis der gewünschte Härtegrad erreicht ist. Das fertige Hartfett wird nach beendeter Härtung durch ein Ablaßrohr und -ventil in eine Filterpresse abgelassen. Der abfiltrierte Katalysator kann je nach Reinheit des angewandten Öles noch mehrmals benutzt werden.

Der in Abb. 30[1]) abgebildete Härtungsapparat stellt ein Modell dar, das von den N. V. Ant. Jürgens Margarinefabrieken in Oss der technischen Hochschule in Delfft zu Lehrzwecken geschenkt worden ist. Die im Fabrikbetriebe übliche Apparatur ist aber grundsätzlich die gleiche, weicht jedoch in der äußeren Ausführung von diesem Modell naturgemäß ab.

b) Das Erdmann-Bedfordsche Härtungsverfahren[2]).

Prof. Dr. Erdmann in Halle/Saale hat sich in Gemeinschaft mit Dr. Fred Bedford aus Sleaford (England) seit 1903 mit der Hydrogenisation der Leinölsäuren und der ungesättigten Fette beschäftigt, zunächst in Verfolgung wissenschaftlicher Ziele, dann zur Lösung des technischen Problems der Ölhärtung[3]). Die von ihnen teils einzeln, teils gemeinsam entnommenen deutschen Patente tragen die Nummern 211 669 (v. 19. Januar 1907), 221 890 (Zusatz zu 211 669), 260 009 (vom 19. Dezember 1911) und 292 649 (vom 17. März 1911), schon vor der Erteilung übertragen an die Ölverwertungsgesellschaft m. b. H. in Magdeburg[4]).

Das älteste dieser Patente suchte die Aufgabe dadurch zu lösen, daß das Öl in zerstäubter Form oder in Form feiner Tropfen gleichzeitig mit Wasserstoff fein verteiltem Nickel zugeführt wird.

---

1) Diese Abbildung wurde mir von Herrn Prof. Dr. Alph. Steger in Delfft durch Vermittlung des Herrn Dr. Normann zur Verfügung gestellt. — 2) Die folgenden Ausführungen verdanke ich einer Privatmitteilung. — 3) Vgl. Fr. Bedford, Über die ungesättigten Säuren des Leinöls und ihre quantitative Reduktion zur Stearinsäure, Inaug.-Diss. Halle a./S. 1906; Erdmann u. Bedford, Ber. 1909, **42**, 1324; Bedford u. Erdmann, Journ. prakt. Chem. N. F. 1913, **87**, 425; Erdmann ebenda 1915, **91**, 469; Agde, Beitrag zur Kenntnis der reduktionskatalytischen Wirkung von Nickeloxyden, Inaug.-Diss. Halle a./S. 1914. — 4) Das englische Äquivalent Nr. 29612 läuft v. 12. Dezember 1910 und ist erteilt auf die Namen von F. Bedford und C. E. Williams.

Dieses Verfahren ist im großen niemals ausgeführt worden. Dem betriebsmäßig ausgestalteten Erdmann-Bedfordschen Verfahren liegt vielmehr das D. R. P. Nr. 292649 zugrunde. Es beruht darauf, daß der Katalysator in Form von Nickeloxyd[1]) in das zu härtende Öl eingebracht wird. Leitet man dann in der Hitze einen Wasserstoffstrom hindurch, so wird das Nickeloxyd in dem Öle tiefschwarz, die Flüssigkeit nimmt eine tintenartige Beschaffenheit an, indem sich der Katalysator unter teilweiser Reduktion kolloidal

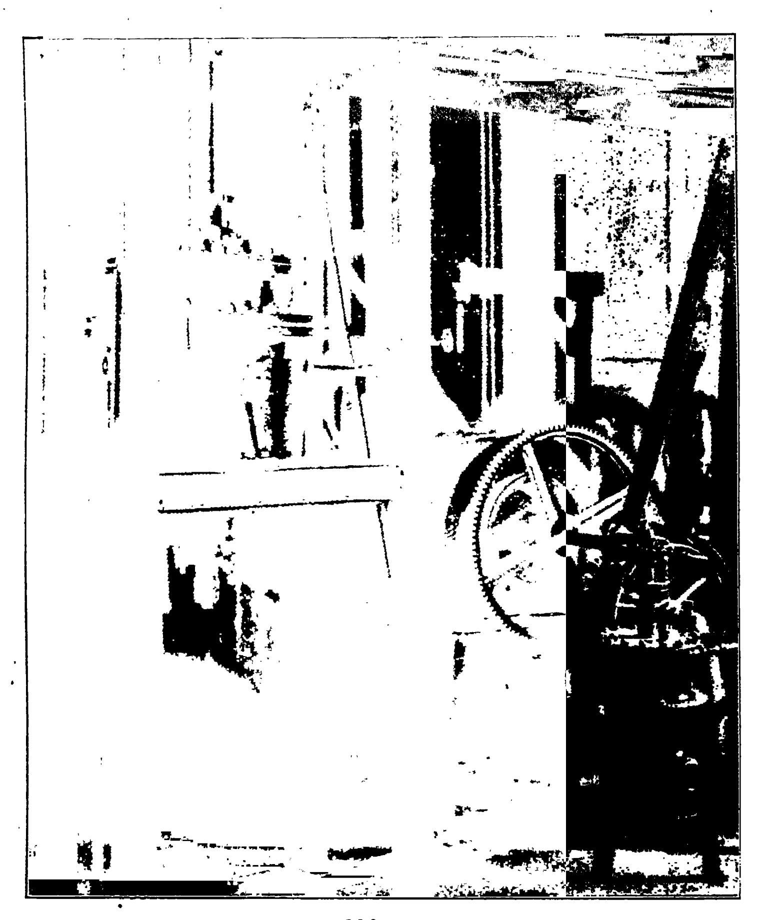


Abb. 30.

verteilt und dann den Wasserstoff mit großer Schnelligkeit überträgt. Durch diese Erfindung wurde zum erstenmal die Verwendbarkeit von Metallverbindungen, nämlich Metalloxyden, anstatt der Metalle für die Fetthärtung dargetan. Die zur Hydrogenisation erforderliche Temperatur hängt einerseits von dem zu verarbeitenden Material ab, andererseits von der Beschaffenheit bzw. der Vorbehandlung des Katalysators. Die Härtung unter Anwendung von Metalloxyden verläuft gewissermaßen in zwei Stadien. Im ersten Reaktionsstadium muß das Gemisch von Öl und Oxyd bei etwa 250—260° mit Wasser-

1) Vgl. hierzu S. 225ff.

stoff behandelt werden. Hierbei verwandelt sich das Oxyd allmählich in eine niedere Oxydationsstufe, die nach Erdmann[1]) in Suboxyden, z. B. Nickelsuboxyd (Ni_2O) bestehen soll, bzw. in das Metall. Äußerlich läßt sich diese Umwandlung des Metalloxyds in den eigentlichen Katalysator dadurch erkennen, daß das Ölgemisch eine tintenschwarze Farbe annimmt. Die nun erst einsetzende Reduktion des Fettes kann bei einer wesentlich tieferen Temperatur, bei etwa 180°, vor sich gehen.

Das Erdmann-Bedfordsche Verfahren geht in einer Anlage vor sich, die in technischer Beziehung denkbar einfache Apparate benötigt, da ebenso wie bei Normann weder unter Druck gearbeitet wird, noch besondere Apparate zur Herstellung des Katalysators erforderlich sind. Eine Schwierigkeit besteht allerdings in der Anwendung hoher Reduktionstemperaturen (250° und darüber).

Die betriebsmäßige Erprobung des Verfahrens erfolgte in einer 1911 in Sleaford (England) errichteten Versuchsanlage, die die Verarbeitung einer Tonne Öl auf einmal gestattete. Nachdem hier mit bestem Erfolg alle technisch überhaupt in Betracht kommenden Öle gehärtet worden waren, wurden gleichzeitig zwei große Fabriken nach diesem Verfahren gebaut, und zwar durch die Hydrogengesellschaft m. b. H. in Magdeburg das deutsche Ölwerk Hydrogen zu Ammendorf bei Halle[2]) und durch die in England gebildete Ardol Company eine Fabrik in Selby (England).

Die Arbeitsweise soll an umstehender Abbildung (siehe Abb. 31) eines Grundschemas erläutert werden und ist kurz folgende:

Das Öl wird, falls es mit Schleimstoffen oder sonstigen Verunreinigungen stark behaftet ist (rohes Rüböl), in Apparat 1 vorgereinigt, durchläuft die Filtrierpresse 2, um alsdann in Apparat 3 mittels Dampf von verhältnismäßig geringer Spannung vorgewärmt zu werden. Das so für die eigentliche Härtung vorbereitete Öl wird in Apparat 4 bei geeigneter Temperatur für jedes Öl in denkbar kurzer Zeit auf die gewünschte Härte gebracht.

Der Apparat 4 ist ein aus Eisen oder sonstigem geeigneten Metall hergestellter Rührwerkskessel, der, da er auf Druck nicht beansprucht wird, keine großen Anforderungen an besondere Konstruktion stellt.

Die an sich große Oberfläche des kolloidal verteilten Katalysators verlangt auch keine besonders starke Durchmischung, so daß das Rührwerk mit der geringen Umdrehungszahl von etwa 100 läuft.

Die Beheizung des Öles ist in sinnreicher Weise durchgeführt, insbesondere wird vermieden, daß eine teilweise die Güte des Öles schädigende Überhitzung erfolgt.

Das gehärtete Öl wird mit dem Katalysator in die Zwischengefäße 5 abgelassen. Hier findet eine rein physikalische Trennung zwischen Öl und Katalysator statt. Das geklärte, gehärtete Öl wird, falls notwendig, einer Nachraffination und Neutralisation in Apparat 6 unterworfen, durchläuft die Filterpresse 7, um alsdann als fertiges Produkt im Gefäß 8 aufgesammelt zu werden.

Der in 5 angesammelte Katalysator macht von neuem den Kreislauf, indem er in Gefäß 3 dem Frischöl zugesetzt wird.

Der Wasserstoff wird nicht, wie es bei anderen Verfahren der Fall ist,

---

1) Bedford, Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie 1913, **87**, 446. — 2) Das Werk Ammendorf ist inzwischen stillgelegt worden.

unter Druck verwendet, sondern mittels einer einfachen Pumpe im Kreislauf durch den Härtungsapparat gefördert. Auf diese Art ist es möglich, be-

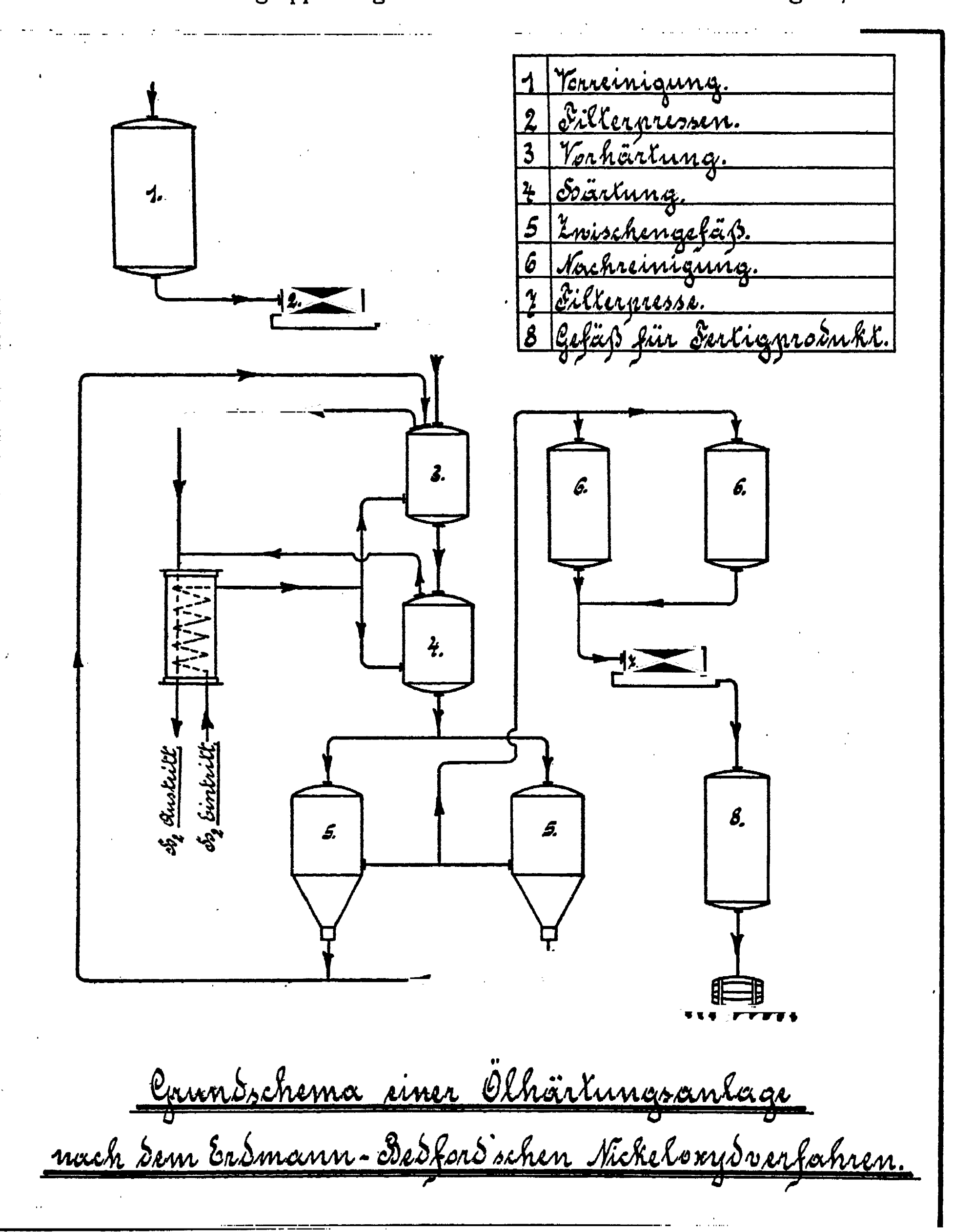


Abb. 31.

liebige Mengen Wasserstoff in der Zeiteinheit mit der einmal festgesetzten Menge Öl in Berührung zu bringen und hierdurch den Prozeß der Hydrogenisation zu beschleunigen.

Vorzüge des Verfahrens.

1. Der Nickeloxydkatalysator braucht nicht auf einem indifferenten Träger niedergeschlagen zu werden, da die erforderliche feine Verteilung sich automatisch einstellt, wenn Nickeloxyd unter heißem Öl mit Wasserstoff behandelt wird.

Hierdurch vereinfacht sich die Herstellung und Wiedergewinnung des Katalysators. Ist er durch mehrfach wiederholten Gebrauch inaktiv geworden, so hat man ihn durch Extraktion vom Öl zu befreien, um dann die einfache Regeneration durchführen zu können.

2. Der Katalysator ist völlig unempfindlich gegen Luft, braucht also nicht unter sorgfältiger Fernhaltung der Luft in Öl eingebracht zu werden. Es bedarf hier nicht wie bei dem metallischen, pyrophorischen Nickel besonderer Vorsichtsmaßregeln, um Explosionen zu vermeiden, die beim Nickeloxydverfahren völlig ausgeschlossen sind.

3. Die kolloidale Verteilung bewirkt eine große Reaktionsgeschwindigkeit und gute Ausnutzung des Oxydkatalysators.

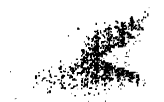
4. Für alle reineren Öle genügen 0,5—1 Proz. Nickeloxyd zur Härtung. Der Oxydkatalysator behält lange seine Aktivität und hat eine große Lebensdauer.

5. Der Oxydkatalysator ist weniger empfindlich gegen Vergiftung durch Verunreinigungen, wie sie manche fette Öle enthalten. Auch unreine Öle, wie Japanfischöl, ägyptisches Cottonöl lassen sich damit härten.

6. Bei allen, freie Fettsäuren enthaltenden Ölen nimmt der zirkulierende Wasserstoff diese, soweit sie flüchtig sind, als Destillationsprodukt mit. Da es nicht schwer ist, durch Kondensation diese Fettsäuredämpfe niederzuschlagen, so werden sie aus dem Kreislauf entfernt und restlos in fester Form gewonnen. Der Wasserstoff selbst wird auf seinem weiteren Kreislauf wieder gereinigt und daher kommt stets einwandfreier Wasserstoff mit dem Öl in Berührung, wodurch der Katalysator in möglichster Reinheit erhalten bleibt.

7. Der Wasserstoffstrom, der in großen Mengen das Öl durchzieht, bewirkt, indem er alle flüchtigen, riechenden Stoffe mitführt, auch abgesehen von der Hydrogenisation, eine Reinigung und Geruchlosmachung des Öles, derjenigen genau entsprechend, die mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf bei der Raffination von Fetten durchgeführt wird.

Zur Durchführung der weiter unten beschriebenen Vergleichsversuche mit den drei Hauptverfahren bedienten sich Ubbelohde und Svanoe der im D. R. P. Nr. 211669 beschriebenen Ausführungsart dieses Verfahrens, die darin besteht, daß ein heizbares, zylindrisches Gefäß mit Nickel-Bimsstein gefüllt wird, oder mit porösen Tonkugeln oder dergl., auf deren Oberfläche sich frisch reduziertes Nickel in feiner Verteilung befindet. Von unten her läßt man Wasserstoff in den heißen Zylinder eintreten, während von oben die zu reduzierende Flüssigkeit in feinen Tropfen, am besten durch eine Düse, mittels Wasserstoff zerstäubt, eingeführt wird. Die Flüssigkeit nimmt hierbei Wasserstoff auf und sammelt sich schließlich in geschmolzenem, mehr oder weniger hydriertem Zustande im unteren Teile des Zylinders und wird hier kontinuierlich abgezogen, sodaß der Prozeß ohne Unterbrechung fortgehen kann, solange das Nickel wirksam bleibt. Die Reaktionstemperatur kann nach dem Erfinder innerhalb weiter Grenzen schwanken. Am günstigsten sollen Temperaturen bis 200° sein.



Während bei Normanns Verfahren die Berührung zwischen Wasserstoff und Öl an der Oberfläche der durch das Öl hindurch perlenden Blasen stattfindet, kommt bei Erdmanns Verfahren hierfür die Oberfläche des auf dem Nickelbimsstein langsam in dünner Haut herabfließenden Öles in Betracht. Darin liegt das Charakteristische dieses Verfahrens, nicht etwa in dem Versprühen des Öles mit Wasserstoff in feinen Tropfen, denn in diesen Tropfen ist noch kein Katalysator enthalten und also keine Reaktion zu erwarten. In dem Augenblick aber, in welchem die Öltropfen den auf Bimsstein oder Tonkugeln verteilten Katalysator erreichen, verlieren sie ihre Form und gehen in eine den Katalysator bedeckende Ölhaut über.

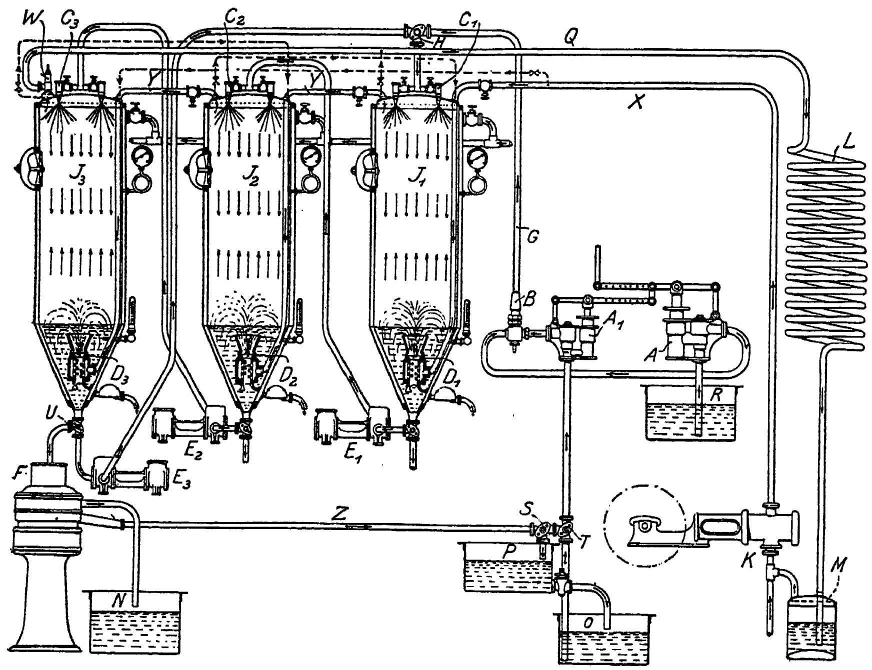


Abb. 32. Apparat zur Fetthärtung nach Wilbuschewitsch.

c) Das Verfahren von Wilbuschewitsch.

Der Wortlaut des Patentes[1]) ist folgender:

„Das Verfahren besteht darin, daß der zu behandelnde Stoff mit dem Katalysator aufs innigste gemischt und dieser Mischung in fein zerstäubtem Zustande in Autoklaven unter Druck Wasserstoff oder einem Wasserstoff enthaltenden Gas entgegengeführt wird, wobei gleichzeitig eine stetige Durchwirbelung der Massen eintritt. Da hierdurch eine außerordentlich innige Berührung des Wasserstoffs mit der fein verteilten Mischung aus Fett und Katalysator erreicht wird, ist zur Umwandlung der Fette nur eine verhältnismäßig niedrige Temperatur erforderlich. Das Verfahren geht im Kreislaufbetrieb vor sich, indem der Katalysator und der nicht aufgenommene Wasserstoff immer wieder von neuem verwendet werden.

In Abb. 32 ist ein zur Ausführung des Verfahrens geeigneter Apparat in einem Ausführungsbeispiel im Schnitt dargestellt.

1) Patentanmeldung W. Nr. 36294 IV/23 d. B. v. 17. Dez. 1910.

Das Verfahren geht in folgender Weise vor sich:

Zunächst wird das zu behandelnde Fett in das Gefäß R und der Katalysator, der in Form einer emulsionsartigen Flüssigkeit verwendet wird, in das Gefäß O gebracht. Öl und Katalysator werden dann durch differential verbundene Speisepumpen A und A_1 in den Mischapparat B gebracht. Hier findet in einer weiter unten beschriebenen Weise eine innige Mischung des Öles mit dem Katalysator statt. Diese Mischung tritt dann durch das mit dem Ventil H versehene Rohr G in den einen doppelten Heizmantel aufweisenden, im unteren Teil zweckmäßig konisch gestalteten Autoklaven J_1 ein. Der Autoklav ist oben an der Eintrittsstelle der Mischung mit einer Zerstäubungsvorrichtung C_1 versehen. Diese Zerstäubungsvorrichtung besteht meistens aus einem System von Streudüsen, welches derart angeordnet ist, daß es die Mischung von Öl und Katalysator gleichmäßig durch den ganzen Raum des Autoklaven ganz fein zerstäubt. Die Streudüsen sind zweckmäßig auswechselbar zum Zwecke der Reinigung angebracht. Der zur Reduktion dienende Wasserstoff wird vermittelst eines Kompressors K durch das Rohr X in den Autoklaven geführt, wo er bei D_1 unter Druck von etwa 9 Atm. austritt. Die Austrittsöffnung D_1 ist zweckmäßig nach Art des in D.R.P. Nr. 228128 beschriebenen Apparats konstruiert. Durch diese Vorrichtung wird nach dem Gegen- und Gleichstromprinzip eine äußerst feine Berührung und Emulsionierung der Ölmischung mit dem Wasserstoff erreicht. Der Autoklav wird auf etwa 100—160° erhitzt, je nach der Natur des zur Verwendung gelangenden Öles. Die Reduktion wird bereits im oberen Teil des Autoklaven durch den Wasserstoff eingeleitet. Die schon teilweise reduzierte Ölmischung sammelt sich im konischen Teile des Autoklaven an; hier wird durch den entgegenströmenden Wasserstoff die Ölmischung springbrunnenartig durch den Autoklaven versprüht, wodurch die Reduktion beschleunigt wird. Die Ölmischung wird dann aus dem konischen Teil des Autoklaven durch die Pumpe E_1 in den zweiten Autoklaven J_2 gepumpt. Der Wasserstoff tritt durch das Rohr Y in diesen Autoklaven ein. Hier wiederholt sich dasselbe Spiel wie im ersten Autoklaven. Es kann eine beliebige Anzahl derartiger Autoklaven hinter- oder nebeneinander angeordnet sein, je nachdem wie weit die Reduktion getrieben werden soll. Erfahrungsgemäß verwendet man für etwa je 15° Schmelzpunktserhöhung je einen Autoklaven. Wenn das Öl den gewünschten Schmelzpunkt erreicht hat, was sich durch Probeentnahme am Autoklaven kontrollieren läßt, tritt die Ölmischung durch das Ventil U in die Zentrifuge F.

Hier findet durch Zentrifugieren eine Trennung des Öles vom Katalysator statt. Das fertige, reduzierte Öl fließt in den Behälter N, während der Katalysator durch das Rohr Z und die Hähne S und T von neuem in den Betrieb gelangt. Wenn anfangs der Katalysator noch ganz frisch ist, ist nur wenig von demselben erforderlich. Man verwendet zweckmäßig etwa 1 Proz. Katalysator. Sobald jedoch im Laufe des Verfahrens seine katalytische Kraft abnimmt, muß entsprechend mehr von demselben verwendet werden. Die Dosierung der Katalysatormengen läßt sich durch entsprechende Stellung der Differentialpumpe erreichen. Ist der Katalysator vollkommen erschöpft, so läßt man ihn durch den Hahn S in das Gefäß P ab. Er wird dann regeneriert. Alsdann wird dem Betrieb durch den Hahn T frischer Katalysator zugeführt. Der Katalysator besteht zweckmäßig aus fein verteiltem, pyrophorischem, einen anorganischen Träger fest umkleidenden Metall, welches mit Öl zu einer emulsionsartigen Mischung angerieben ist. Die Herstellung und Regeneration desselben bildet den Gegenstand besonderer Verfahren[1]).

Der nicht verbrauchte Wasserstoff geht durch das Rückschlagventil W und die Leitung Q zur Kühlschlange L, wo er gekühlt wird, und von hier in das mit Natronlauge gefüllte Gefäß M, wo er gereinigt wird. Er wird von hier aus wieder dem Betriebe zugeführt.

Der Apparat kann entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeiten, je nachdem man die Ventile H und U stellt. Man kann auch entweder alle Autoklaven hintereinander schalten, oder man benutzt für das Verfahren nur einen einzigen Autoklaven. Es ist aber dann zur Durchführung desselben eine entsprechend längere Zeit erforderlich.

Das Verfahren kann auch in umgekehrter Weise vor sich gehen, indem man die Behandlung im letzten Autoklaven vornimmt, beispielsweise bei einem Druck von 9 Atm.

---

1) Bremen-Besigheimer Ölfabriken, D.R.P. Nr. 286789 und Nr. 312427.

und den Druck mit Hilfe eines Reduzierventils in den folgenden Autoklaven vermindert, so daß der erste nur etwas mehr als atmosphärischen Druck zeigt. Der Wasserstoff wird dann so geleitet, wie es die punktierte Linie und die Pfeile in der Figur zeigen.

Statt der Zentrifuge können auch Filterpressen verwendet werden, und zwar zweckmäßig zwei, die evtl. mit Heizung versehen sind. Alle Apparate, die mit dem Öl in Berührung kommen, sind gut isoliert.

Sollte die Temperatur im Autoklaven zu hoch werden, so wird in den Heizmantel kaltes Wasser eingeführt, bis die gewünschte Temperatur wieder erreicht ist.

Der zur Herstellung der Mischung von Öl und Katalysator dienende Mischapparat B (siehe Abb. 33 und B in Abb. 32) besteht im wesentlichen aus zwei ineinandergelagerten, konzentrischen Düsen 1 und 2. In der inneren Düse befindet sich eine mit einem Gewinde 4 versehene Schraube 5. Die äußere Düse enthält einen entgegengesetzt gerichteten Schraubenzug. Das Öl tritt bei 6 ein und geht durch die äußere Düse. Der Katalysator tritt bei 7 ein und und passiert die innere Düse. Infolge der beiden entgegengesetzt gerichteten Schraubenzüge erhalten die durch die Düsen strömenden Stoffe entgegengesetzte Drehrichtungen, so daß an der Austrittsstelle 8 eine innige Vermischung des Öles mit dem Katalysator erzielt wird. Diese wird noch dadurch erhöht, daß in kurzer Entfernung vor den Düsenmündungen eine Prellplatte 3 vorgelagert ist, auf welcher die Stoffmischung wie eine Salbe angerieben wird.

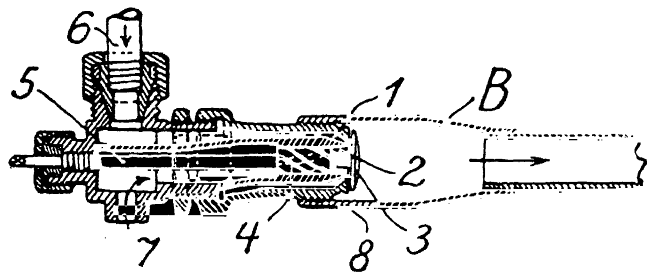


Abb. 33. Apparat zur Mischung des Öles mit dem Katalysator nach Wilbuschewitsch.

Verfahren und Apparat können für alle ungesättigten Fettsäuren und deren Glyzeride, ferner für Wachsarten und sonstige Alkoholverbindungen, sowie auch für Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Man erzielt durch das Verfahren neutrale, helle Fette, beispielsweise aus Rizinusöl ein Produkt, das einen Schmelzpunkt bis zu 83° zeigt. Die nach dem Verfahren hergestellten Produkte können für alle möglichen technischen Zwecke verwendet werden, welche sich nicht so schnell in heißem Wasser auflösen. Das fertige Material kann ferner gespalten und die Fettsäuren destilliert werden. Man erhält dann aus dem Kottonöl beispielsweise Fettsäuren, die Schmelzpunkte bis zu 71° aufweisen und vorzügliche Kerzen liefern.

Nach geeigneter Raffination kann man dann nach diesem Verfahren vorzügliche Speisefette herstellen, wenn die Reduktion nur soweit getrieben wird, daß der Schmelzpunkt zwischen 26° und 34° liegt. Beispielsweise läßt sich aus Rizinusöl ein festes geruch- und geschmackloses Produkt herstellen, welches aber die purgierende Eigenschaft des Rizinusöls vollständig verloren hat. Ebenso kann man aus Tran und sonstigen Fischölen Butterersatzmittel oder aus pflanzlichen Ölen Ersatzmittel für Kakaobutter herstellen.

Die nach dem Verfahren behandelten Öle oder Trane verlieren ihren spezifischen Geruch.

Die Jodzahl der nach dem Verfahren behandelten Stoffe kann bis auf Null erniedrigt werden."

Seit dem Jahre 1910 ist das Verfahren von Wilbuschewitsch in fast allen Staaten der Welt durch eine große Anzahl von Patenten geschützt bzw. zum Patent angemeldet worden. In Deutschland arbeiten die Bremen-Besigheimer Ölfabriken nach demselben.

Das Charakteristische dieses technisch in großem Maßstabe durchgeführten Verfahrens liegt darin, daß die Berührung zwischen dem mit Katalysator vermischten Öl und dem Wasserstoff an der Oberfläche der Öltropfen stattfindet im Gegensatz zu dem Normannschen Verfahren, bei welchem die Oberfläche der Gasblasen die Berührung vermittelt.

d) Vergleichende Betrachtung der drei Hauptverfahren der Fetthärtung.

Die vorgenannten Verfahren von Normann, Erdmann und Wilbuschewitsch sind grundlegend in der Fetthärtungsindustrie und auch bisher die einzigen Verfahren, die in dieser jungen Industrie große Bedeutung erlangt haben. In den Jahren 1914/15 wurden im chemisch-technischen Institut der technischen Hochschule zu Karlsruhe diese drei Verfahren experimentell verglichen[1]). Die Ergebnisse dieser Arbeiten sollen im folgenden kurz mitgeteilt werden.

Zur Vergleichung der Wirkungsweise der drei Verfahren wurden besondere Versuchsapparate gebaut, die in ihrer Konstruktion den technischen Apparaten so weit als möglich nachgebildet waren. Untersucht wurde die Hydrierungsfähigkeit von Waltran und Cottonöl. Völlige Gleichheit der Versuchsbedingungen bei allen drei Verfahren war nicht immer erreichbar; so war es z. B. nicht möglich, den Katalysator beim Erdmann-Verfahren in gleicher Menge und Reinheit zu verwenden, wie bei den anderen Verfahren. Daher wurden zuerst systematische Versuche unternommen, die bisher unbekannten Funktionen von Druck, Temperatur, Katalysatormenge, Rührgeschwindigkeit und Wasserstoffmenge und -druck festzustellen, um auf dieser Grundlage die verschiedenen Verfahren trotz Abweichens ihrer Versuchsbedingungen vergleichen zu können.

Abb. 34 und 35 zeigen z. B. den Einfluß der Temperatur und Katalysatormenge im Normann-Apparat, Abb. 36 den Einfluß der letzteren, verglichen im Normann- und Wilbuschewitsch-Apparat. Aus Abb. 34 geht hervor, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, bei 170° aber ihren Höhepunkt annähernd erreicht und bis 200° konstant bleibt[2]). Über 200° findet keine Zunahme der Hydrierungsgeschwindigkeit mehr statt.

Abb. 35 zeigt, daß mit steigender Katalysatormenge die Reduktion schneller verläuft, und zwar ungefähr proportional der Katalysatormenge, denn es wird die gleiche Jodzahl in Zeiten erreicht, die ungefähr umgekehrt proportional der Katalysatormenge sind. Die Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit von der Katalysatormenge im Wilbuschewitsch-Apparat, verglichen mit derselben beim Normann-Apparat, ersieht man aus Abb. 36. Während bei letzterem die Geschwindigkeit der Reduktion nur unerheblich durch die Menge des Katalysators beeinflußt wird, ist es bei ersterem von großer Bedeutung, ob 0,1, 0,15 oder gar 0,3 Proz. Nickel zur Anwendung gelangen.

---

1) Vgl. Inaug.-Diss. Svanoe, Karlsruhe 1915 (Ztschr. f. angew. Chem. 1919, **32**, I, 257ff. — 2) Dies gilt für sämtliche geprüften Katalysatoren und wohl auch für alle anderen metallischen Nickelkatalysatoren. Abweichend soll sich in dieser Beziehung nach Versuchen von Ubbelohde und Nielsen der Schönfeld-Katalysator erhalten. Die Reduktionsgeschwindigkeit von Tran war bei 240° um 30—100 % größer als bei 180°.

1. Vergleichung des Wirkungsgrades der Verfahren von Normann und Wilbuschewitsch.

Bei dem Verfahren von Normann trifft der Wasserstoff mit dem Öl-Katalysator an der Oberfläche der Wasserstoffblasen, bei dem Verfahren von Wilbuschewitsch jedoch an der Oberfläche der fein verteilten Öl-Katalysatortropfen zusammen. Die beim Einleiten von Gas in eine Flüssigkeit erzeugten Gasblasen besitzen bekanntlich erhebliche Größe von in der Regel nicht weniger als 100 mm³ Inhalt. Bei der Zerstäubung von Flüssigkeiten dagegen wird mit Leichtigkeit ein Flüssigkeitsstaub erzielt, dessen einzelne Tropfen außerordentlich viel feiner sind. Infolgedessen dürfte durch die viel größere Berührungsfläche das Verfahren von Wilbuschewitsch bezüglich der Reduktionsgeschwindigkeit überlegen sein, was auch die praktischen Versuche bewiesen.

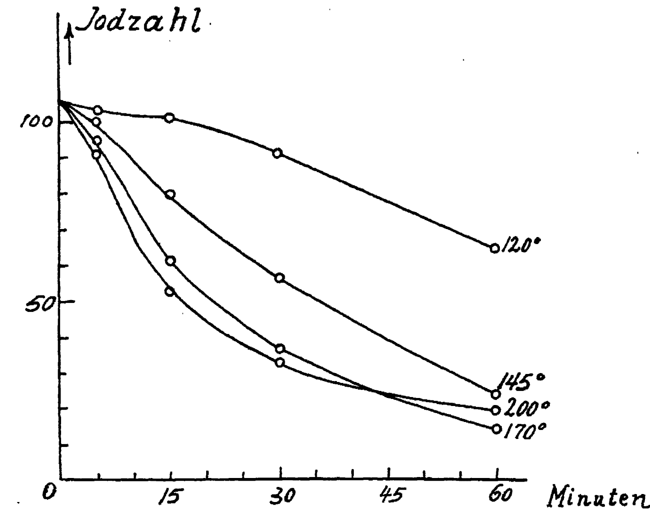


Abb. 34. Einfluß der Temperatur. Normannscher Apparat. Kottonöl. — Germ.-Katalysator[1]), Katalysatormenge = 0,15 Proz. Ni. Tourenzahl = 3200. — H_2-Menge = 50 l/Std.

Bei der Vergleichung wurden Versuche mit gleichen Mengen desselben Katalysators und ihre für den Normann-Apparat günstigsten Versuchsbedingungen gewählt (Tourenzahl 3200 u. 50 l Wasserstoff pro Stunde). Für den Apparat von Wilbuschewitsch wurden normale Verhältnisse, d. h. diejenige Umdrehungsgeschwindigkeit der Pumpe, welche die normale Düsenstreuung hervorbringt, und der im praktischen Betrieb benutzte Überdruck von 8 Atmosphären gewählt. Die Temperatur von 120° bei Beginn stieg bei solchen Versuchen bis auf 165°. Da also nicht dieselbe Temperatur während der ganzen Dauer der Versuche herrschte, so wurden zwei Versuche mit dem Normann-Apparat zum Vergleich herangezogen, einer mit der Anfangstemperatur des Wilbuschewitschschen Versuchs (120°) und ein zweiter mit der die Endtemperatur des Wilbuschewitschschen Versuchs

1) Der Normannsche Katalysator wird von Ubbelohde und Swanoe meist als „Germania-Katalysator" nach den Ölwerken Germania in Emmerich a. Rh. bezeichnet, die nach dem Normannschen Verfahren arbeiten.

noch etwas übersteigenden Temperatur (170°). Der zweite Versuch hätte durch die dauernd höhere Temperatur überlegen sein müssen. Wie jedoch aus Abb. 37 ohne weiteres hervorgeht, ist der Wilbuschewitschsche Apparat

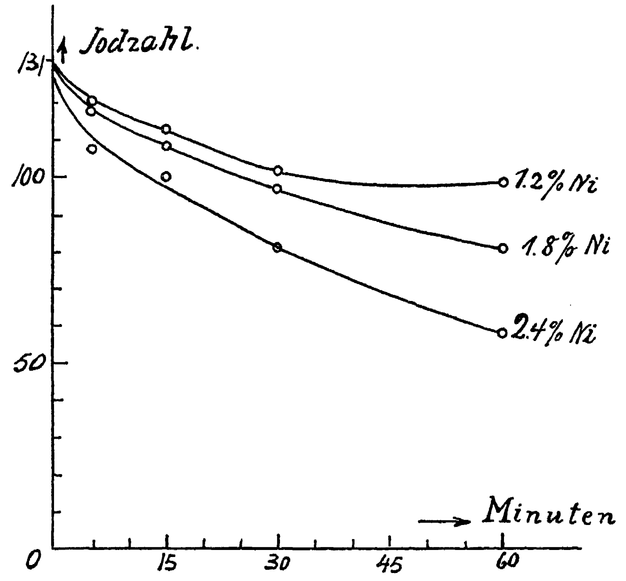


Abb. 35. Einfluß der Katalysatormenge. Normannscher Apparat. Tran. — Rein-Nickel-Katalysator. — Temperatur = 170°. Tourenzahl = 3200. — H_2-Menge = 50 l/Std.

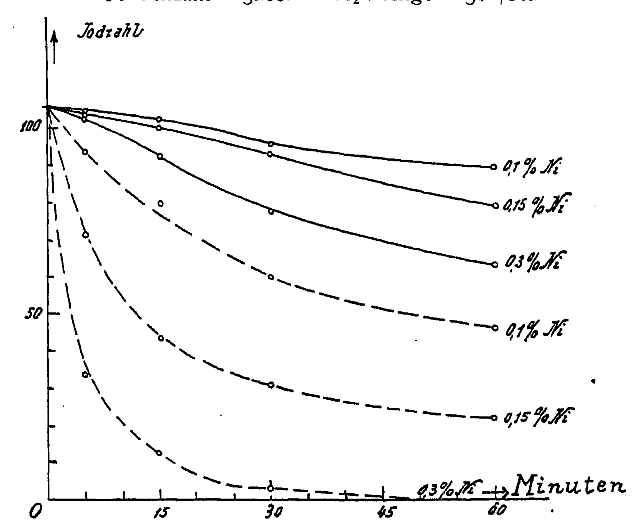


Abb. 36. Einfluß der Katalysatormenge.
Kottonöl. — Wilbuschewitschscher Katalysator.

Normannscher Apparat (ausgezogen).
Temperatur = 145°.
Tourenzahl = 3200.
H_2-Menge = 50 l/Std.

Wilbuschewitschscher Apparat. (gestrichelt).
Temperatur = 120—157°.
Tourenzahl = 2600.
H_2-Druck = 8 Atm.

selbst diesem Versuch gegenüber ganz außerordentlich überlegen, denn die Kurve 3 entspricht einer etwa 5mal größeren Hydrierungsgeschwindigkeit als Kurve 2 und einer 16mal größeren als die der Kurve 1.

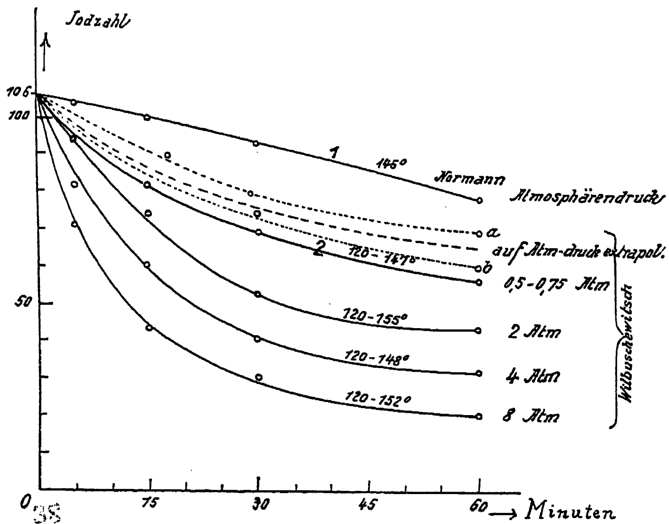


Abb. 37. Vergleichung der Apparate von Normann (ausgezogen) und Wilbuschewitsch (gestrichelt).
Kottonöl. — Germania-Katalysator; 0,15 Proz. Ni.

Normannscher Apparat
H_2-Menge = 50 l/Std.
Tourenzahl = 3200.

Wilbuschewitschscher Apparat.
H_2-Druck = 8 Atm.
Tourenzahl = 2600.

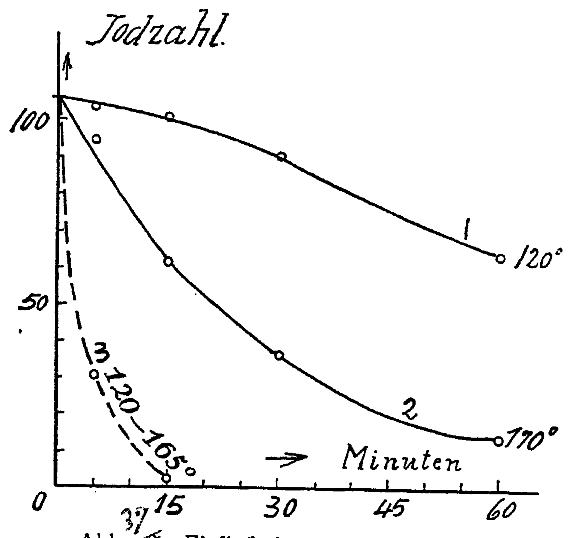


Abb. 38. Einfluß des Wasserstoffdrucks.
Kottonöl und Wilbuschewitsch-Katalysator; 0,15 Proz. Ni.

Normannscher Apparat
Temperatur = 145°.
Tourenzahl = 3200.

Wilbuschewitschscher Apparat
Temperatur 120—155°.
Tourenzahl = 2600.

Bei den in Abb. 37 zusammengestellten Versuchen herrschte bei dem Normann-Apparat der Druck von 1 Atmosphäre, bei dem Wilbuschewitschschen Apparat dagegen Überdruck. Dies ist insofern berechtigt, als das Verfahren von Wilbuschewitsch Überdruck vorsieht, das Normann-Verfahren dagegen nicht.

Das Verfahren von Wilbuschewitsch bleibt aber überlegen, wenn auch der Überdruck fortgelassen wird, wie Abb. 38 zeigt. Die Kurve 1 auf dieser Tafel entspricht dem Normann-Apparat und der Temperatur von 145^0, die Kurve 2 dem Wilbuschewitsch-Apparat und der Temperatur von 120—147^0 bei einem Überdruck von 0,5—0,75 Atmosphären. Obwohl also die Temperatur bei diesem Apparat erst gegen Schluß des Versuches diejenige Höhe erreichte, welche bei dem Normannschen Apparat von Anfang an innegehalten wurde, war doch die Hydrierungsgeschwindigkeit bei dem Wilbuschewitschschen Apparat erheblich größer als bei dem Normannschen.

Die Kurve für 1 Atmosphäre konnte nur durch Extrapolation aus den experimentell erhaltenen Kurven gefunden werden. Hier waren nur zwei Wege gangbar: erstens zeichnete man die Kurven als Funktion der Zeit und des Druckes und erhielt also Kurven gleicher Jodzahl, woraus man die Zeit extrapolieren kann, nach der bei 1 Atmosphäre eine bestimmte Jodzahl erhalten wird. Unglücklicherweise liegen diese Werte in dem Gebiet stärkster Kurvenkrümmung und durch Extrapolation erhält man zu hohe Werte (Kurve a).

Der zweite Weg ist der, daß man die Jodzahlen als Funktion des Atmosphärendrucks für bestimmte Zeiten aufträgt. Diese Kurven sind viel flacher und die extrapolierten Werte sind zu niedrig, wenn man die Kurven einfach verlängert (Kurve b).

Man wird daher am wenigsten fehlgehen, wenn man für den Gang der Jodzahlen mit der Zeit bei 1 Atmosphäre das Mittel zwischen den beiden Extrapolationen annimmt.

Aus den extrapolierten Kurven (gestrichelt) sieht man, daß auch bei gewöhnlichem Atmosphärendruck der Apparat von Wilbuschewitsch dem Normann-Apparat überlegen ist.

Zu bemerken ist, daß keine Aussicht vorhanden ist, daß durch Drucksteigerung bei dem Normann-Apparat eine ebenso große Steigerung des Effektes erzielt wird wie bei dem Wilbuschewitsch-Apparat, weil bei ersterem mit dem zunehmenden Druck die Wasserstoffblasen entsprechend kleiner werden und infolgedessen die Berührungsflächen bei gleichen Wasserstoffmengen ebenfalls entsprechend kleiner sind. Versuche in der Technik haben die geringe Wirkung der Drucksteigerung auch bestätigt. Bei dem Wilbuschewitsch-Apparat ist das Volumen der Öltropfen nahezu unabhängig von dem Druck.

Wasserstoffausnutzung.

Von Wichtigkeit für die Beurteilung der Verfahren ist auch noch die Ausnutzung des Wasserstoffes, d. h. das Verhältnis des bei der Reaktion angelagerten Wasserstoffs zu der eingeführten Wasserstoffmenge.

Bei dem Normann-Apparat wurde dieses Verhältnis in folgender Weise berechnet:

Die gesamte eingeführte Wasserstoffmenge wurde mit Hilfe eines Kapillar-

gasmessers [1]) gemessen. Anderseits konnte aus der Menge des Öles, aus seiner anfänglichen Jodzahl und derjenigen nach der Hydrierung die angelagerte Wasserstoffmenge berechnet werden. Hieraus ergeben sich die relativen Mengen des angelagerten Wasserstoffes in Prozenten.

Beispiel der Berechnung: (Kottonöl) Abnahme der Jodzahl = 82;
$^1/_2$ Molvolumen Wasserstoff bei 20° und 751 mm = 12,15 l;
Atomgewicht des Jods = 126;
150 g Öl nehmen auf $= \frac{82 \cdot 150 \cdot 12{,}15}{100 \cdot 126} = 11{,}9$ l H_2;
Eingeführte Wasserstoffmenge = 50 l (bei 20° und 751 mm);
Ausnutzung $= \frac{11{,}9}{50} \cdot 100 =$ **23,8 Proz.**

Die Ausnutzung nimmt ab, wenn die eingeleitete Wasserstoffmenge größer wird.

Bei dem Wilbuschewitsch-Apparat wurde der angelagerte Wasserstoff in derselben Weise festgestellt. Der nicht benutzte Wasserstoff wurde berechnet aus dem nicht von Öl eingenommenen Rauminhalt des Apparates und dem Wasserstoffdruck beim Abbrechen des Versuchs.

Beispiel der Rechnung:
Inhalt des Apparates = 20 l;
Verwendete Menge Öl 6 kg = 7,5 l;
(spez. Gew. des Öles = 0,8).

Der überschüssige Wasserstoff hat somit einen Raum von (20—7,5) l = 12,5 l eingenommen.

Bei dem Versuch wurden 8 Atmosphären (Überdruck) verwendet und die Temperatur war beim Abbrechen des Versuchs 151°.

Abnahme der Jodzahl = 106;
$^1/_2$ Molvolumen des Wasserstoffs bei 0° und 760 mm = 11,2 l;
Angelagerte Menge Wasserstoff (für 6000 g Öl) =
$\frac{106 \cdot 6000 \cdot 11{,}2}{100 \cdot 126} = 565$ l (bei 0° u. 760 mm);

Um nun die überschüssige Wasserstoffmenge mit der angelagerten vergleichen zu können, muß man die überschüssige Menge auf 0° und 760 mm reduzieren.

Das Volumen V_0 wird dann gleich

$$Vo = \frac{P \cdot v \cdot T_0}{T \cdot P_0} = \frac{9 \cdot 12{,}5 \cdot 273}{(273 + 151) \cdot 1} = 72{,}5;$$

Ausnutzung: $\frac{565}{565 + 72{,}5} \cdot 100 =$ **88,6 Proz.**

2. Vergleichung des Wirkungsgrades des Verfahrens von Erdmann und der beiden anderen Verfahren.

Die Berührung zwischen Öl, Katalysator und Wasserstoff geht bei dem Verfahren von Erdmann in durchaus anderer Form vor sich, als bei den beiden anderen Verfahren, denn das Öl rieselt über kleine Katalysatorstückchen in dünner Schicht herab, so daß diese Schicht auf der einen Seite den Katalysator, auf der anderen den Wasserstoff berührt. Der Wasserstoff muß also

1) Sogenannter „Capomesser“ nach Ubbelohde. Verfertiger: C. Desaga in Heidelberg.

durch Lösung und Mischung zunächst die Ölschicht durchdringen, um dann an der Berührungsstelle von Öl und Katalysator reduzierend wirken zu können.

Die Berührungsmöglichkeit ist bei diesem Verfahren um so größer, je dünner die Ölschicht auf den Katalysatorstückchen ist, so daß hierin ein Mittel gegeben wäre, die Reduktionsgeschwindigkeit zu steigern. Dieser Vorteil wird freilich dadurch beeinträchtigt, daß die Leistung des Apparates kleiner wird, wenn die Ölschicht auf den Katalysatorstückchen dünner ist. Eine Schlußfolgerung auf die Leistungsfähigkeit des Erdmannschen Verfahrens gegenüber den beiden anderen Verfahren vom rein theoretischen Standpunkt aus ist deshalb unmöglich.

Ergebnisse mit dem Apparat von Erdmann.

Die Ergebnisse der Versuche mit dem Erdmann-Apparat sind in Abb. 39 eingetragen. Auf der Abszisse ist die Versuchsdauer in Stunden, auf der Ordinate die Jodzahl der erhaltenen Produkte vermerkt. Während der ganzen Versuchsdauer wurde etwa dieselbe Menge Öl pro Stunde zugeführt. Da der Einfluß der Temperatur bereits durch die Versuche mit dem Apparat von Normann bekannt war, wurde bei dem Erdmann-Apparat aus Gründen der Vergleichung hauptsächlich nur bei 170⁰ gearbeitet. Wie Abb. 39 zeigt, steigt die Jodzahl der gewonnenen Produkte stetig an, woraus hervorgeht, daß die Hydrierung um so schlechter wird, je länger der Katalysator in Benützung war. Nach 62 Stunden ist die Jodzahl schon 117, während sie anfangs etwa 97 betrug.

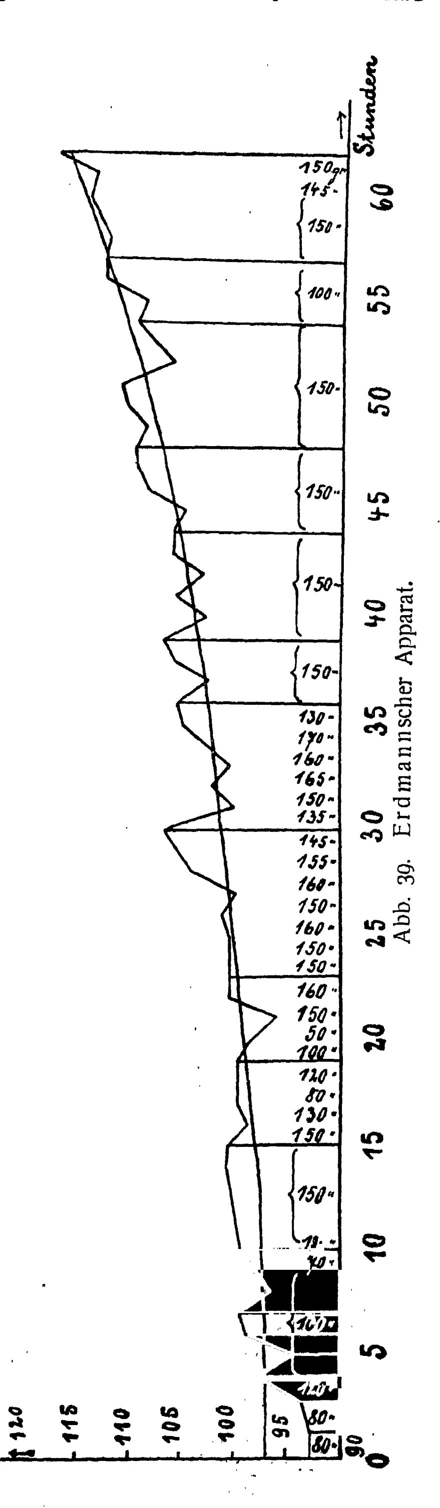
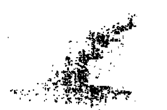


Abb. 39. Erdmannscher Apparat.



Das relative Verhältnis von Öl und Katalysator, welches sich bei den Versuchen mit dem Apparat von Normann und dem Wilbuschewitschschen Apparat in einfacher

Weise feststellen ließ, konnte bei dem Apparat von Erdmann nur auf folgende Weise ermittelt werden:

Zu den Versuchen wurden im ganzen 788 g Katalysator mit einem Gehalt von 3 Proz. Nickeloxyd verwendet. Dies entspricht einem Gehalt von 18,6 g Nickel. Andererseits wurden 8250 g Tran im Laufe der ganzen Versuchszeit durch den Apparat geschickt. 18,6 g Nickel gegenüber 8250 g Tran entsprechen 0,225 Proz. Nickel.

Die mittlere Berührungsdauer zwischen Öl und Nickel wurde auf folgende Weise berechnet:

Wenn die Versuche dadurch unterbrochen wurden, daß der Ölzufluß abgestellt wurde und gleichzeitig die gesamte hydrierte Ölmenge, welche sich unten in dem Apparat gesammelt hatte, abgezogen worden war, hatte sich

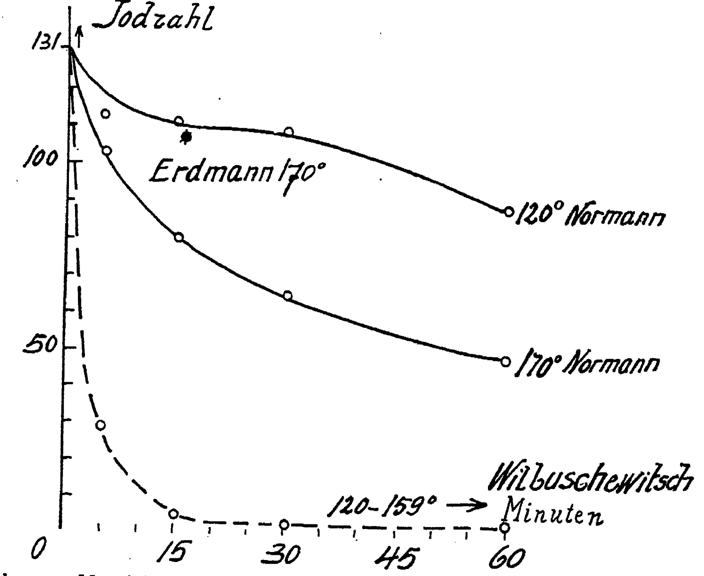


Abb. 40. Vergleichung der Apparate von Normann, Wilbuschewitsch und Erdmann.

Tran. — Germania-Katalysator; 0,3 Proz. Ni.

Normannscher Apparat.
H_2-Menge = 50 l/Std.
Tourenzahl = 8200.

Wilbuschewitschscher Apparat.
H_2-Druck = 8 Atm.
Tourenzahl = 2600.

nach mehrstündigem Warten eine Menge von etwa 40 g Öl in dem Unterteil des Apparates angesammelt. Die Ölmenge war also in dem Augenblick des Abstellens des Apparates auf dem Wege durch die Nickel-Bimssteinschicht gewesen. Da für gewöhnlich in der Stunde 150 g Öl den Apparat durchfließen, 40 g aber zu jeder Zeit auf dem Wege sich befinden, so ist die mittlere Berührungszeit $\frac{60 \cdot 40}{150} = 16$ Minuten.

Bei den Versuchen mit den Apparaten von Normann und Wilbuschewitsch wurde nicht die Nickelmenge von 0,225 g, aber bei einigen Versuchen eine solche von 0,3 benutzt. Durch folgende Rechnung kann man auf den Prozentgehalt von 0,3 Proz. Nickel beziehen. Man denkt sich dazu nämlich die Versuche, welche in Abb. 39 verzeichnet sind, zu einer früheren Zeit

unterbrochen, und zwar zu solcher Zeit, in welcher das Verhältnis der gesamten Katalysatormengen zu der hindurchgegangenen Ölmenge 0,3 beträgt. Dieser Forderung war bei der Ölmenge von 6200 g genügt. Die mittere Jodzahl der Produkte, welche bis zum Verbrauch von etwa 6200 g Öl erreicht wurde, war etwa 107; mit anderen Worten: bei einer Einwirkungsdauer von 16 Minuten, einer Katalysatormenge von 0,3 Proz. wurde ein Hydrierungsprodukt mit der Jodzahl von 107 erhalten.

Der so erhaltene Wirkungswert des Erdmannschen Verfahrens ist auf der Abb. 40 durch den mit einem Kreuz versehenen Punkt dargestellt worden. Dieser Punkt, der einer Temperatur von 170° entspricht, liegt nahe der Kurve, welche dem Normann-Apparat und einer Temperatur von nur 120° zugehört. Mit dem Normann-Apparat wurde dagegen bei 170° (also bei der bei dem Erdmannschen Apparat benutzten Temperatur) dieselbe Jodzahl von 107 schon in weniger als dem dritten Teil der Zeit erreicht.

Die zu dem vorstehenden Vergleich herangezogenen Versuche nach Erdmann waren die günstigsten, welche überhaupt erzielt wurden, denn sowohl bei veränderter Ölschichtdicke auf dem Katalysatorstückchen — eine Veränderung, die dadurch möglich war, daß das Öl schneller oder langsamer zugeführt wurde — als auch bei höheren oder tieferen Temperaturen ergab sich jeweils ein schlechteres Resultat.

Die Wasserstoffausnutzung war bei den oben erwähnten günstigen Versuchen 7,24 Proz.

Wasserstoffausnutzung.

Die Berechnung des Verhältnisses des aufgenommenen Wasserstoffs zum eingeleiteten Wasserstoff geschah in derselben Weise wie bei den Versuchen mit dem Normannschen Apparat (vgl. S. 214). Man sieht aus der Tabelle, daß die Menge des unbenutzten Wasserstoffs bei dem Erdmann-Apparat außerordentlich groß war.

Beispiel der Berechnung:

Mittlere Jodzahlabnahme = 25;

$^1/_2$ Molvolumen Wasserstoff bei 20° und 751 mm = 12,5 l;

150 g Öl nehmen auf $= \frac{25 \cdot 150 \cdot 12{,}15}{100 \cdot 126} = 3{,}62$ l H_2;

Durchgeleitete Menge Wasserstoff = 50 l (bei 20° und 751 mm);

Ausnutzung $= \frac{3{,}62}{50} \cdot 100 =$ **7,24 Proz.**

Zusammenfassung.

Es wurde die Hydrierungsgeschwindigkeit von Kottonöl und Tran untersucht und folgendes gefunden:

Sie ist abhängig von der Temperatur und wächst mit steigender Temperatur. Untersucht wurden Temperaturen von 120—200°.

Sie ist abhängig von der Menge des Katalysators und wächst mit steigender Menge desselben.

Sie ist abhängig von der Wasserstoffkonzentration und wächst mit steigender Konzentration.

Sie ist abhängig von dem Grade der Mischung zwischen Öl und Wasserstoff und wächst mit steigendem Grade der Mischung.

Sie ist abhängig von der Art des Katalysators, vermutlich von der Oberflächenbeschaffenheit desselben, worüber nähere Untersuchungen nicht angestellt worden sind.

Es wurden drei Fetthärtungsverfahren, nämlich die von Normann, Wilbuschewitsch und Erdmann miteinander verglichen. Zu dem Zwecke wurden von den technischen Apparaten kleinere für das Laboratorium geeignete Modelle hergestellt, die in ihrer Konstruktion jedoch den technischen Apparaten so weit als möglich nachgebildet waren[1]).

Mit diesen Apparaten wurden Kottonöl und Tran als die für die Hydrierung hauptsächlich in Frage kommenden Fette hydriert und Vergleiche über die Hydrierungsgeschwindigkeit derselben auf den verschiedenen Apparaten angestellt.

Hierbei ergab sich, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit nur auf dem Wilbuschewitschschen Apparat am größten, die auf dem Normannschen Apparat kleiner und die auf dem Erdmannschen am kleinsten ist.

e) Die verschiedenen Arten und Eigenschaften der Nickel-Katalysatoren und ihre Herstellung.

1. Der Normann-Katalysator.

Dieser wird in den Germania-Ölwerken in Emmerich a. Rh. auf folgende Weise hergestellt:

Eine abgewogene Menge Kieselgur wird mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt, Nickelsulfat zugesetzt, etwas angewärmt und umgerührt, um das Sulfat in Wasser aufzulösen. Danach wird die berechnete Menge Soda trocken in Pulverform oder auch in konzentrierter Lösung zugegeben, gut vermischt und aufgekocht. Beim Aufkochen schäumt die Masse sehr stark infolge des Entweichens von Kohlendioxyd. Das Kochen hat jedoch weniger den Zweck, die Kohlensäure auszutreiben, als vielmehr Nickelhydroxyd, welches sich kolloidal löst, vollständig auszufällen. Es wird dann sorgfältig mit heißem Wasser ausgewaschen, und zwar so lange, bis das Waschwasser mit Bariumchlorid keine Reaktion mehr gibt. Schließlich wird der Katalysator getrocknet und unter Durchleiten von überschüssigem Wasserstoff bei einer Temperatur von 300—450° in einem Röstofen (Tellerofen) mit Rührwerk reduziert und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen, wonach der Katalysator zum Gebrauch fertig ist.

Der Katalysator ist ein dunkelbraunes, lockeres Pulver, das in dicht verschlossenen Flaschen unter Kohlensäure aufbewahrt wird. Er enthält 15 Proz. Ni und etwa 85 Proz. Kieselgur, d. h. 1 Teil Nickel auf fast 6 Teile Kieselgur.

2. Der Wilbuschewitsch-Katalysator.

Dieser wird auf folgende Weise hergestellt:

Das Metall, Kupfer, Eisen, meistens aber Nickel, welches als Kontaktsubstanz dienen soll, wird in irgendeiner Säure gelöst. Dieser Lösung, welche zweckmäßig 11—14° Bé aufweist, wird etwa die doppelte Menge Kieselgur, Ton, Asbest, Bimsstein oder dergl. zugesetzt, aus welcher vorher durch Säuren die löslichen Bestandteile entfernt sind. Alsdann wird die Mischung mit Soda oder Natronlauge behandelt, wodurch das Metallsalz in das entsprechende Karbonat oder Hydroxyd übergeführt und auf dem zu-

[1]) Da die Bedingungen des fabrikatorischen Großbetriebes sich nicht absolut genau mit Laboratoriumsapparaten herstellen lassen, so lassen die Resultate der Svanoeschen Versuche auch nicht genaue Schlüsse auf den Großbetrieb zu; sie geben aber doch eine wertvolle Grundlage und Annäherungswerte.

gefügten, indifferenten Material niedergeschlagen wird. Das Karbonat bzw. Hydroxyd wird durch Glühen in das Oxyd und dieses durch Reduktion mit Wasserstoff in sehr fein verteiltes Metall übergeführt, welches den anorganischen Träger fest umkleidet. Letztere Operation geht in einer besonderen Apparatur[1]) vor sich, deren Anordnung Abb. 41 zeigt.

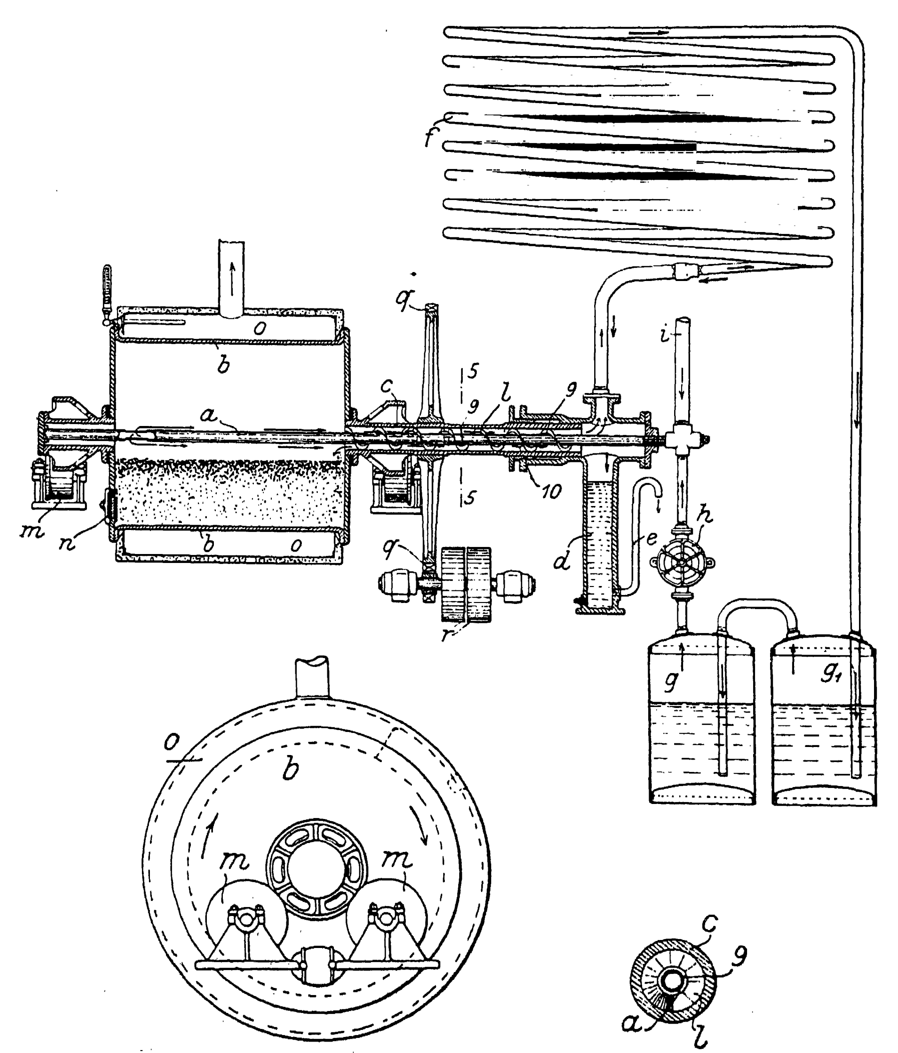


Abb. 41. Apparatur zur Herstellung des Katalysators nach Wilbuschewitsch.

Diese besteht aus einer auf Rollen drehbar angeordneten, zylindrischen Retorte b, die mit einem Heizmantel o versehen ist. In die Retorte wird durch die Öffnung n die vorher hergestellte Mischung aus Metallkarbonat und dem anorganischen Träger (Kieselgur) gebracht, alsdann wird dieselbe

1) Vgl. Die techn. Apparatur beim Fetthärtungsprozeß von Dr. J. Klimont. Chemische Apparatur 1916, **3**, 28; Am. Pat. Nr. 37440.

mittels eines Zahnradgetriebes g, das durch Riemenscheiben r angetrieben wird, in langsame Umdrehung versetzt und auf 500° erhitzt. Nun wird durch das Rohr a Wasserstoff in die Retorte eingeführt. Derselbe durchströmt das zu reduzierende Material sowie den an der Retorte angebrachten automatisch wirkenden Staubsammler c, tritt dann in die Kühlschlange f ein und gelangt von hier aus in die mit Säure und Natronlauge oder sonstigen Reinigungsmitteln gefüllten Gefäße g und g_1 und wird dann durch die Pumpe h wieder in den Betrieb zurückgeführt. Das bei der Reduktion entstehende Wasser, welches zusammen mit dem Wasserstoff wieder entweicht, wird in der Kühlschlange f kondensiert, tropft zurück und gelangt in das Gefäß d, von wo es durch den Heber e abläuft. Die Reduktion ist beendet, sobald sich im Gefäß d kein Wasser mehr kondensiert. Um zu verhüten, daß der entweichende Wasserstoff Staubteilchen mit sich reißt, ist an der Retorte ein automatisch wirkender Staubsammler c mit einer Transportschnecke l angebracht. Der Staub geht in der Pfeilrichtung durch die Kammer 10 und den Zwischenraum 9 des Staubsammlers und wird dadurch, daß die Geschwindigkeit des Gasstromes verlangsamt wird, abgesetzt. Er wird durch die Flügel der Schnecke l wieder in die Retorte zurückgeführt.

Die auf diese Weise hergestellte Kontaktsubstanz wird mit Öl angerieben, bis eine Paste oder eine fest zusammenhaftende Suspension entsteht. Hat man zwecks Aufbewahrung des Katalysators eine Paste hergestellt, so muß dieselbe vor der Verwendung mit Öl weiter verdünnt werden, bis die zur Verarbeitung in der beschriebenen Apparatur (vgl. S. 206ff.) nötige Dünnflüssigkeit erreicht wird. Die Aufbewahrung der Kontaktsubstanz erfolgt stets in dieser Ölsuspension. Der Katalysator bildet eine schwarze, ziemlich dickflüssige Masse, die 73,4 Proz. Öl und 26,6 Proz. feste Bestandteile enthält. Letztere bestehen aus 6,7 Proz. Ni und etwa 20 Proz. Kieselgur, d. h. 1 Teil Nickel auf 3 Teile Kieselgur.

3. Der Erdmann-Katalysator.

Dieser wird nach Erdmann hergestellt, indem erbensengroße Bimssteinstücke mit $NiNO_3$ imprägniert werden; letzteres ist so berechnet, daß es 3 Proz. Nickeloxyd des Gewichts des Bimssteines entspricht. Über die Reduktion vgl. S. 202ff.).

4. Der Rein-Nickel-Katalysator.

Bei den von Svanoe (vgl. S. 209ff.) ausgeführten Versuchen wurde noch ein von diesem selbst auf folgende Weise hergestellter Rein-Nickel-Katalysator benutzt. Ein Kilo $NiNO_3$ wurde zunächst portionsweise in einer Porzellanschale vom Kristallwasser befreit und dann in einem Nickeltiegel unter zeitweisem Umrühren mit einem Glasstabe solange geglüht, bis keine Stickoxyddämpfe mehr nachzuweisen waren.

Das so hergestellte Nickeloxyd wurde in ein Glasrohr von schwer schmelzbarem Glas eingeführt, an beiden Enden mit gasdurchlässigen Stopfen von Asbestwolle versehen, in einen elektrischen Ubbelohde-Ofen[1]) eingelegt und das Nickeloxyd bei fast dauernd konstanter Temperatur von 305° mit Wasserstoff in 5 Tagen reduziert. Die Reduktion dauerte so lange, weil die

1) Verfertiger: Franz Hugershoff, Leipzig.

Temperatur verhältnismäßig niedrig und die Menge des zu reduzierenden Nickeloxyds (235 g) ziemlich groß war.

Als sich kein Wasser mehr in der Vorlage verdichtete, wurde im Wasserstoffstrom erkalten gelassen, und danach der Katalysator in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche gebracht, die mit Paraffin dicht verschlossen wurde. Beim Abwiegen wurde der Katalysator sofort in eine abgewogene Menge Öl geschüttet.

Dieser Katalysator wurde bereits von Normann angewendet (vgl. D.R.P. Nr. 141029).

Die Haltbarkeit der Katalysatoren ist ungefähr die gleiche. Alle sind bei sorgfältiger, sachgemäßer Herstellung und richtiger Aufbewahrung längere Zeit haltbar. Immerhin spielt die Zeit eine Rolle bei der Wirksamkeit der Katalysatoren. So wurde gefunden, daß nach Ablauf von etwa $^1/_2$ Jahr die auf Kieselgur niedergeschlagenen Katalysatoren und in höherem Maße der Rein-Nickel-Katalysator in ihrer Wirksamkeit sehr nachgelassen hatten. Das Aussehen des pulverförmigen Katalysators hatte sich auch geändert, indem seine ursprüngliche dunkelbraune Farbe durch das Lagern allmählich in eine hellbraune verwandelt war. Eine mikroskopische Untersuchung der verschiedenen alten Katalysatoren führte zu keinem Ergebnis, da das Bild außer dem helleren Farbton immer das gleiche blieb.

Die Aufbewahrung unter Öl schützt den Katalysator sehr gut vor Verderben und deswegen dürfte der Wilbuschewitschsche Katalysator als der haltbarste anzusprechen sein.

Die vergleichenden Untersuchungen Svanoes über den Wirkungsgrad dieser 4 Katalysatoren zeitigten folgende Resultate.

Beim Normann-Katalysator ist das Nickel feiner verteilt, weil er viel weniger Nickel enthält, als der von Wilbuschewitsch. Vielleicht beruht darauf die bessere Wirksamkeit desselben, wenn man allein den Nickelgehalt berücksichtigt. Im übrigen dürfte die Wirkungsstärke dieser beiden Katalysatoren in dem auf sie zugeschnittenen Verfahren ungefähr die gleiche sein. Die im Fabrikbetrieb benötigte Menge des Wilbuschewitschschen Katalysators ist sehr gering, meist nur etwa 1 Proz. des Ölgewichtes und davon $^2/_3$ gebrauchter und $^1/_3$ frischer Katalysator, so daß nur 0,0225 Proz. desselben verbraucht werden.

Beim Vergleich der beiden ersten und des Rein-Nickel-Katalysators im gleichen Apparat zeigte sich, daß der Rein-Nickel-Katalysator sehr viel schlechter ist als die auf Kieselgur-Unterlage hergestellten. Auch bei letzteren zeigten sich große Unterschiede im Wirkungsgrad, und zwar erwies sich der Normann-Katalysator als etwa doppelt so gut als der Wilbuschewitsch-Katalysator. Der Unterschied in der Wirksamkeit wird voraussichtlich damit zusammenhängen, daß die zum Reduzieren benutzten Temperaturen verschieden hoch waren, vielleicht auch mit der feineren Verteilung des Normann-Katalysators.

Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die fast doppelt so hohe Wirksamkeit des Germania-Katalysators im Vergleich zum Wilbuschewitsch-Katalysator sich nur dann aus den Versuchen Svanoes ergibt, wenn man gleiche Nickelmengen zugrunde legt. Vergleicht man dagegen die Ergebnisse der Svanoeschen Versuche unter Zugrundelegung gleicher Katalysatormengen, so könnte man schließen, daß die beiden Katalysatoren gleichwertig waren. Es ist fraglich, welche Vergleichsmethode die richtigere ist. Die Ober-

fläche des Katalysators ist ja in beiden Fällen ungefähr gleich groß, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Wirkungsweise der im übrigen auf gleichem Wege hergestellten Katalysatoren innerhalb gewisser Grenzen vom Nickelgehalt unabhängig ist.

Die Wirksamkeit der drei Katalysatoren im Normann-Apparat zeigt Abb. 42.

Zu vergleichen sind die Kurven 1 mit 2 und 3, welche sich auf Tran und verschiedene Katalysatoren, und die Kurven 1a mit 2a und 3a, welche sich auf Kottonöl und verschiedene Katalysatoren beziehen. Aus der Lage der Kurve geht hervor, daß der Germania-Katalysator am wirksamsten, der Wilbuschewitsch-Katalysator etwa halb so wirksam ist und der Rein-Nickel-

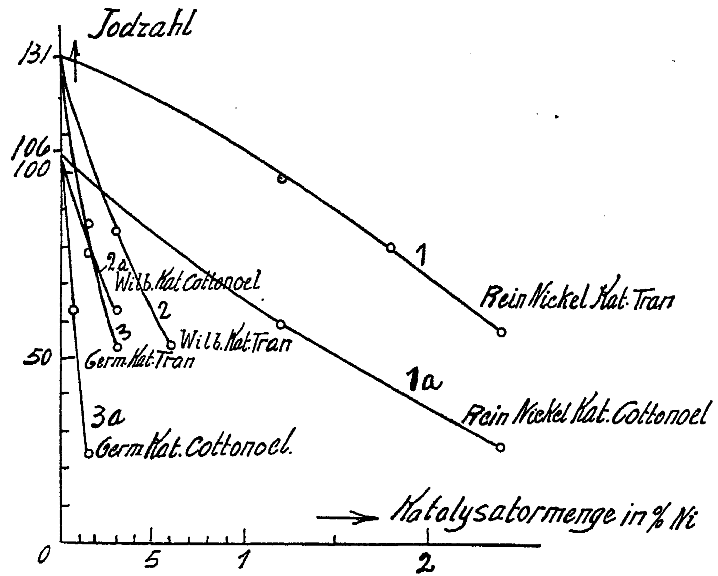


Abb. 42. Wirkungsgrad der Katalysatoren. Normannscher Apparat. Kottonöl und Tran.

Temperatur = 145°.	Temperatur = 170°.
Tourenzahl = 3200.	H_2-Menge = 50 l/Std.

Katalysator wieder etwa ein Drittel der Wirksamkeit des Wilbuschewitsch-Katalysators hat. Erheblich kleiner ist der Unterschied zwischen dem Wirkungsgrade der beiden Katalysatoren in dem Wilbuschewitschschen Apparat, was seine Ursache darin haben dürfte, daß der Katalysator in dem einen Falle versprüht, in dem anderen Falle mit dem Öl gerührt wird (Abb. 43).

Maxted[1]) hat ähnliche Untersuchungen wie Ubbelohde und Svanoe angestellt und kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Schluß, daß die optimale Hydrierungsstemperatur sowohl von der Natur des Katalysators als auch von den Eigenschaften des Öles abhängt. Er hat die relative Aktivität verschiedener Katalysatoren gemessen, in dem er die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit als Maß benutzte. Seine Versuche ergaben weiter, daß die Hydrierung bezw. die Wasserstoff-Absorption direkt proportional ist

1) Jour. soc. chem. ind. 1921, **40**, 170.

dem Druck, unter dem gearbeitet wird. Maxted hält colliodale Katalysatoren wegen ihrer großen Oberfläche für wirksamer als nicht colloidale. Schestakoff und Kuptischinsky[1]) haben den Härtungsprozeß gleichfalls in einer Reihe von Versuchen zu verfolgen versucht aber nicht wesentlich Neues dabei gefunden.

Die Hydrierung geht im allgemeinen anfangs rasch vor sich, läßt aber mit der Zeit mehr und mehr nach, bis nach Verlauf von 1 Stunde die Jodzahlabnahme pro Minute unbedeutend ist. Dies wird dadurch erklärt, daß der Katalysator „abgenutzt“ wird, d. h. er büßt seine Wirksamkeit allmählich ein. Es wurden nun von Ubbelohde und Svanoe Versuche angestellt, um festzustellen, ob diese Abnutzung wesentlich darauf zurückzuführen ist, daß eine große Menge Öl von den Katalysatoren hydriert wird,

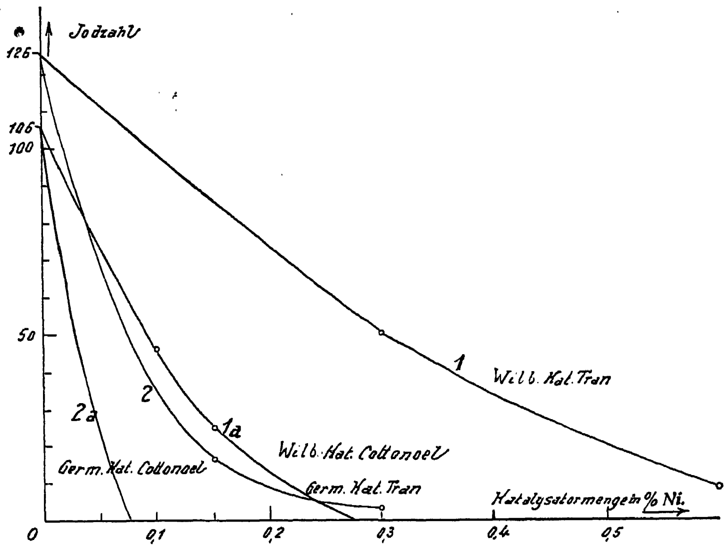


Abb. 43. Wirkungsgrad der Katalysatoren. Wilbuschewitschscher Apparat. Kottonöl und Tran.
Temperatur = 120—165°. — Tourenzahl 2600. — H_2-Druck = 8 Atm.

oder aber, daß die Berührung mit dem heißen Öl die Abnutzung der Katalysatoren hervorruft.

Die Versuche zeigten, daß die Katalysatoren um so mehr an Wirksamkeit verlieren, je länger die Erhitzung dauert, und je höher die dabei einwirkende Temperatur ist. Diese Abnahme der Wirksamkeit ist aber im Verhältnis zur Abnahme, die der Katalysator durch die Tätigkeit der Übertragung von Wasserstoff an das Öl erfährt, zu gering, um die Abnutzung des Katalysators aus diesem Grund zu erklären. Daher rechnen Ubbelohde und Svanoe bezüglich der Abnahme der Wirkung des Katalysators mit einem „Zeitfaktor“ und einem „Tätigkeitsfaktor“.

Die Frage der Abnutzung des Katalysators im Verlauf der Fetthärtung wurde später von Ubbelohde und Nielsen[2]) nochmals einer eingehenden

---

1) Ztschr. d. Öl u. Fettind. 1922, **42**, 742 ff. — 2) Inaug.-Diss. Nielsen, Karlsruhe 1920.

Prüfung unterzogen. Versuche ergaben, daß sich der vorbenutzte Katalysator oft mit unverminderter oder nur wenig verminderter Aktivität zur Härtung frischer Ölmengen verwenden läßt (s. auch Wiederbelebung S. 261 ff.). Die von Ubbelohde und Svanoe festgestellte, weitgehende Erschöpfung des Katalysators nach Verlauf der ersten Reduktionsstunde kann also keine absolute, sondern nur eine relative sein, d. h. der Katalysator war nur in bezug auf das vorgehärtete Öl „abgenutzt". Folgende Versuche haben diese Annahme bestätigt:

100 g Tran mit der Jodzahl 169,4 und 1 g Katalysator (Schönfeld) (s. S. 231) wurden im Normannschen Apparat 60 Min. bei 180° (Ölbadtemp.) mit Wasserstoff behandelt. Die Jodzahl sank auf 74,2, die Jodzahlabnahme betrug also 95,2.

Das reduzierte Fett wurde durch Filtration vom Katalysator befreit und in gleicher Weise mit derselben Menge frischen Katalysators behandelt. Nach einstündiger Einwirkung des Wasserstoffs sank die Jodzahl nur auf 46,1, die Jodzahlabnahme betrug also 28,1.

Bei vorreduziertem Tran entfaltete also der frische Katalysator weniger als 1/3 der bei frischem Tran festgestellten Wirksamkeit. Damit ist bewiesen, daß die Ermüdung des Katalysators vorwiegend durch die fortschreitende Absättigung des Öles und demnach durch das Hartfett zustande kommt[1]), während die eigentliche Abnutzung des Katalysators nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Es ist also neben dem „Zeitfaktor" und dem „Tätigkeitsfaktor" in erster Linie mit einem dritten Faktor, den Ubbelohde und Nielsen vorläufig als „Hartfettfaktor" bezeichnen, zu rechnen.

Hier ist hervorzuheben, daß in dieser Beziehung streng zu unterscheiden ist zwischen dem durch Hydrierung entstandenen Hartfett und den natürlichen, gesättigten Glyzeriden des Öles. So ist das etwa 25—30 Proz. gesättigte Fettsäure enthaltene Kottonöl das am leichtesten hydrierbare Öl. Andererseits konnte das schwer zu härtende Rüböl (Jodzahl 107) in einer Stunde mit 1 Proz. Schönfeldschen Katalysator bis zur Jodzahl 33,5 reduziert werden, während der vorreduzierte Tran unter denselben Bedingungen ein Produkt von der weit höheren Jodzahl 46,1 ergab.

Über das Okklusionsvermögen des Nickels für Wasserstoff sind die Arbeiten von A. Sieverts[2]), Mayer und Altmayr[3]), ferner Sieverts und Hagenacker[4]) von Interesse. Sieverts hat gefunden, daß Nickel nur wenig Wasserstoff aufnimmt, z. B. bei 360° unter 1 Atmosphäre 0,2 Volumen auf 1 Vol. Nickel, und daß die Absorption nicht dem Henryschen Gesetz folgt, sondern vielmehr der Quadratwurzel aus dem Druck proportional ist.

Mayer und Altmayr fanden die Absorption des Wasserstoffs viel größer, und zwar bei derselben Temperatur wie Sieverts und einem Intervall von 1/5—4/5 Atmosphäre zu 5,5—50 Vol. Wasserstoff für 1 Vol. Nickel.

---

1) Es ist auf Grund der Befunde von Ubbelohde und Svanoe bekannt, daß die einzelnen Komponenten der Fette mit verschiedener Geschwindigkeit abgesättigt werden. Die in einem fortgeschrittenen Reduktionsstadium noch vorhandenen ungesättigten Fettanteile sind vielleicht infolge sterischer Hinderungen usw. für die katalytische Reduktion schwieriger zugänglich. — 2) A. Sieverts, Ztschr. f. phys. Chem. 1907, **60**, 169. — 3) Altmayr, Ber. 1908, **41**, 3062. — 4) Sieverts u. Hagenacker, Ber 1909, **42**, 338.

In der letzten Arbeit von Sieverts und Hagenacker sind die Versuche von Mayer und Altmayr wiederholt mit dem Resultat, daß die Absorption ebenso klein ist, wie bei ihren eigenen Versuchen. Ebenso sind ihre früheren Versuche wiederholt worden, wobei sich ihre früheren Befunde bestätigt haben.

Vergleicht man noch einmal die drei Hauptverfahren von Normann, Erdmann und Wilbuschewitsch mit allen übrigen angegebenen Verfahren, so kann man zusammenfassend sagen:

1. Die drei Hauptverfahren sind allen anderen überlegen in bezug auf Billigkeit und Bequemlichkeit bzw. Einfachheit des Arbeitens und auf Ausbeute und Güte des gehärteten Produktes.

2. Besonders werden diese Verfahren den mit Edelmetallen als Katalysatoren stets überlegen sein, da der Verlust von Edelmetallen, wenn er auch noch so gering ist, doch pekuniär stets sehr ins Gewicht fällt, während der Verlust an Nickel im Fetthärtungsbetriebe vollkommen belanglos ist.

3. Die drei Hauptverfahren lassen sich gewiß in technischen Kleinigkeiten vervollkommnen. Es ist aber nicht zu leugnen, daß Neuerungen zugleich Verbesserungen sein können. Im allgemeinen kann man aber sagen, daß die 3 Verfahren so gut arbeiten, daß es zwecklos erscheint, noch neue Verfahren zu suchen; denn es ist keine Aussicht vorhanden, daß neue Verfahren imstande sein würden, diese bewährten zu verdrängen, bzw. ihnen auch nur einigermaßen erfolgreich Konkurrenz zu machen. Es sei denn daß die Neuerungen etwas wirklich wesentlich und prinzipiell Neues darstellen würden, d. h. Erfindungen im wahrsten Sinne des Wortes wären.

Der Erdmann-Katalysator (vgl. S. 220) läßt sich mit den anderen Katalysatoren in seiner Wirkungskraft nur schwer vergleichen, da er nur in dem Erdmannschen Apparat oder ähnlichen verwendbar ist und andererseits die anderen Katalysatoren in diesem Apparat nicht ausprobiert werden können Im Laufe der letzten Jahre ist der Erdmann-Katalysator Gegenstand vieler Publikationen gewesen.

Erdmann und Bedford[1]) behaupteten nämlich anfangs, die katalytische Wirkung wäre Eigenschaft der Nickeloxyde. Sämtliche Oxydationsstufen des Nickels könnten als Katalysator dienen; am wirksamsten aber sei das Nickelsuboxyd. Diese ihre Ansicht begründeten sie damit, daß es ihnen nicht gelungen war, freies Nickel in den gebrauchten Katalysatormassen aufzufinden.

Widerlegt wurde diese Ansicht kurze Zeit darauf durch Versuche sowohl von Meigen und Bartels[2]), als auch von Normann und Pungs[3]) und von Boshard und Fischli[4]). Erdmann[5]) selbst und Sigmund und Suida[6]) versuchen zwar die Richtigkeit der Erdmannschen Ansichten aufrecht zu erhalten. Es dürfte aber nach den neuesten Arbeiten von Meigen[7]) erwiesen sein, daß tatsächlich bei dem Erdmannschen Verfahren metallisches Nickel entsteht, und somit die Wahrscheinlichkeit besteht, daß die Oxydationsstufen des Nickels nur bei Gegenwart von freiem Nickel katalytisch wirksam sind. Die Erdmannschen Ansichten fußen zum Teil auf

1) Erdmann und Bedford, Journ. f. prakt. Chem. (2) 1913, **87**, 425; ref. Chem. Ztg. 1914, **38**, 421. — 2) Meigen und Bartels, Journ. f. prakt. Chem. (2) 1914, **89**, 290. — 3) Normann und Pungs, Chem. Ztg. 1915, **39**, 29. — 4) Boshard und Fischli, Ztschr. f. angew. Chem. 1915, **28**, 365. — 5) Erdmann, Journ. f. prakt Chem. (2) 1915, **91**, 469 u. 480. — 6) Sigmund und Suida, Journ. f. prakt. Chem. (2) 1915, **91**, 442. — 7) Meigen, Journ. f. prakt. Chem. (2) 1915, **92**, 390.

den Untersuchungen von Ipatiew[1]), der aber die Frage, ob die katalytische Wirkung dem Metall oder dem Oxyd zukommt, zunächst unentschieden ließ. Schließlich nahm er eine intermediäre Bildung von Wasser an, das in statu nascendi auf das reduzierte Metall unter Bildung von Metalloxyd und Wasserstoff wirkt. Letzterer wieder lagert sich in statu nascendi an das zu hydrierende Öl an.

Sabatier und Espil[2]) nahmen bei der Reduktion des Nickeloxyds die intermediäre Bildung eines Nickelsuboxyds von der wahrscheinlichen Formel Ni_4O an, aber daneben fanden sie bei allen Temperaturen auch metallisches Nickel.

Erdmann[3]) hat weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand gemacht und hält die Bildung eines Nickeloxydhydrürs als Zwischenprodukt für die befriedigendste theoretische Erklärung des Vorgangs der Hydrogenisation. Wahrscheinlich ist wohl, daß das reduzierte Nickel oft innen noch einen Kern von Nickeloxyd enthält.

Mayer und Altmayr[4]) haben durch ihre Arbeiten über die Beziehungen zwischen Nickel und Wasserstoff gefunden, daß es außerordentlich schwer ist, das Nickel vollkommen oxydfrei zu erhalten, während von dem Nickeloxyd-Katalysator äußerlich etwas Oxyd zu Nickel reduziert ist. Diese analytisch schwer nachweisbare Tatsache ist die Ursache der widersprechenden Ansichten über diesen Gegenstand.

Normann und Schick[5]) kamen schließlich auf Grund der oben genannten Arbeiten von Meigen und Bartels und eigener, umfangreicher Untersuchungen zu dem Schluß, daß eine „Fetthärtung mit einem Katalysator, der kein freies Metall enthält, bislang nicht nachgewiesen ist“.

Diese Ansicht wird gestützt durch die Untersuchungen von Frerichs[6]), der fand, daß metallisches Nickel schon bei 180—190° als Wasserstoffüberträger wirkt. Er ist in Übereinstimmung mit Normann der Ansicht, daß die Bildung von Nickelsuboxyd zum mindesten zweifelhaft ist. Es kommt bei der Wirkung des metallischen Nickels auf die feine Verteilung und die Größe der Oberfläche an. Erdmanns Einwände gegen die Untersuchungen von Meigen und Bartels und Normann und Pungs sind nach Frerichs hinfällig. Auch die Angaben von Sigmund und Suida sind unrichtig. Frerichs hat Versuche mit 0,5 und 1 Proz. Nickeloxyd ausgeführt und durch elektrische Leitfähigkeit stets die Bildung von metallischem Nickel feststellen können. Er kommt zu dem Schluß, daß die Bildung von metallischem Nickel immer bei Verwendung von Nickeloxyd erfolgt und die Menge des entstehenden Nickels nur von der Art des Öles abhängig ist.

f) Die übrigen Verfahren mit Nickel-Katalysatoren.

Von Dr. M. Hartmann.

1. Verfahren mit metallischem Nickel.

Die drei oben behandelten Verfahren von Normann, Wilbuschewitsch und Erdmann enthalten die überhaupt vorhandenen physikalischen Mischungs-

1) Ipatiew, Ber. 1901, **34**, 3579; ebenda 1907, **40**, 1281 u. 1290; ebenda 1909, **42**, 2087 u. 2097. — 2) Sabatier und Espil, Compt rend. 1914, **159**, 137; ref. Chem. Centralbl. 1914, II, 693. — 3) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 1915, **91**, 469 u. Agde, Inaug.-Diss. Halle, 1914. — 4) Mayer und Altmayr, Ber. 1918, **41**, 3062. — 5) Normann und Schick, Arch. d. Pharm. 1914, **252**, 208. — 6) Frerichs, Chem. Zentralbl. 1916, 642.

möglichkeiten zwischen Öl, Katalysator und Wasserstoff. An Hand der Ergebnisse der theoretischen und praktischen Vergleichung dieser drei Verfahren sollen deshalb die sich in der Literatur außerdem noch findenden Vorschläge zur Fetthärtung besprochen werden.

Nachdem Normann[1]) offenbar deshalb davon abgegangen war, Fettsäuren zu hydrieren, weil bekanntermaßen Fettsäure sich nicht unzersetzt destillieren läßt, griff Schwoerer[2]) wieder darauf zurück und versuchte der Zersetzung der Ölsäure dadurch vorzubeugen, daß er in demselben Kessel die Hydrierung vornahm, in dem er die Ölsäure verdampfte.

Die von Schwoerer benutzte Apparatur[3]) zeigt Abb. 44.

Das Härtungsgefäß ist mit einer vom Deckel bis zum Boden reichenden Schnecke i versehen, auf deren oberer Fläche j das durch das Einlaßrohr h

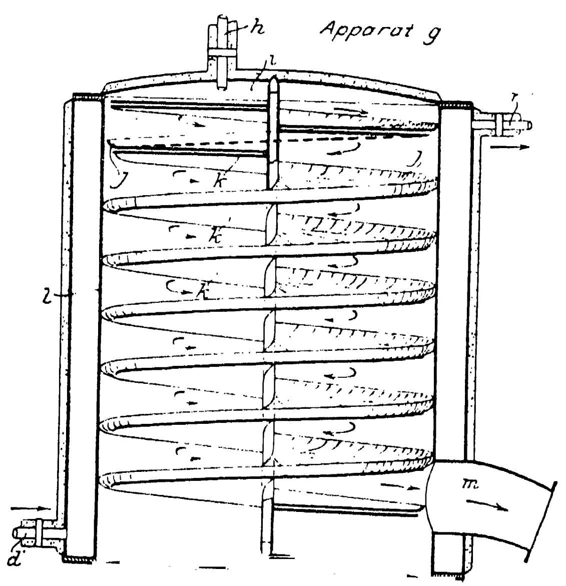


Abb. 44. Apparat zur Härtung von Fettsäuren nach Schwoerer.

einströmende Öl in dünner Schicht stetig herabfließt. Auf der unteren Fläche k der Schnecke ist die katalytische Masse angebracht, welche aus einer Asbestschicht mit möglichst großer Oberfläche besteht, die nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens mit Nickel imprägniert und auf einem Metallgerippe befestigt ist. Gegenüber der untersten Windung der Schnecke befindet sich die Ausflußöffnung m für das gehärtete Öl.

Ob sich die Zersetzung auf diese Weise vermeiden läßt, ist aber sehr fraglich; jedenfalls hat sich das Verfahren nicht eingeführt. Auch ein Verfahren[4]), mit dem Erdmann sein S. 201 besprochenes verbessern will, beruht darauf, daß er die Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsraume möglichst schnell durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Dieses Verfahren hat natürlich dieselben Mängel wie das Verfahren von Schwoerer.

1) Normann, D. R. P. Nr. 141029 (1902). — 2) Schwoerer, D. R. P. Nr. 199909 vom 29. Dez. 1906. — 3) Vgl. d. techn. Apparatur beim Fetthärtungsprozeß von Dr. J. Klimont, Chem. Apparatur 1916, **3**, 26. — 4) D. R. P. Nr. 221890 (1907).

Testrup[1]) beschreibt ein Verfahren, das große Ähnlichkeit mit dem von Wilbuschewitsch hat (S. 206).

Nach diesem Verfahren arbeitet die Firma Lever Brothers Ltd. in Port Sunlight, welche sich dabei der in Abb. 45 abgebildeten Apparatur[2]) bediente.

Das Härtungsgut wird in einem Kessel a, welcher mit Rührwerk b und Mantel d versehen ist, mit dem fein verteilten Katalysator (Nickel oder Palladium) vermischt und durch eine den Hohlraum zwischen Kessel und Mantel durchströmende Flüssigkeit auf 160⁰ erwärmt. Darauf wird das Gemisch durch die Pumpe e in das ebenfalls mit einem Mantel versehene Gefäß g hinaufgepumpt, in welchem sich die Heizröhre h und ein Rührwerk i befinden.

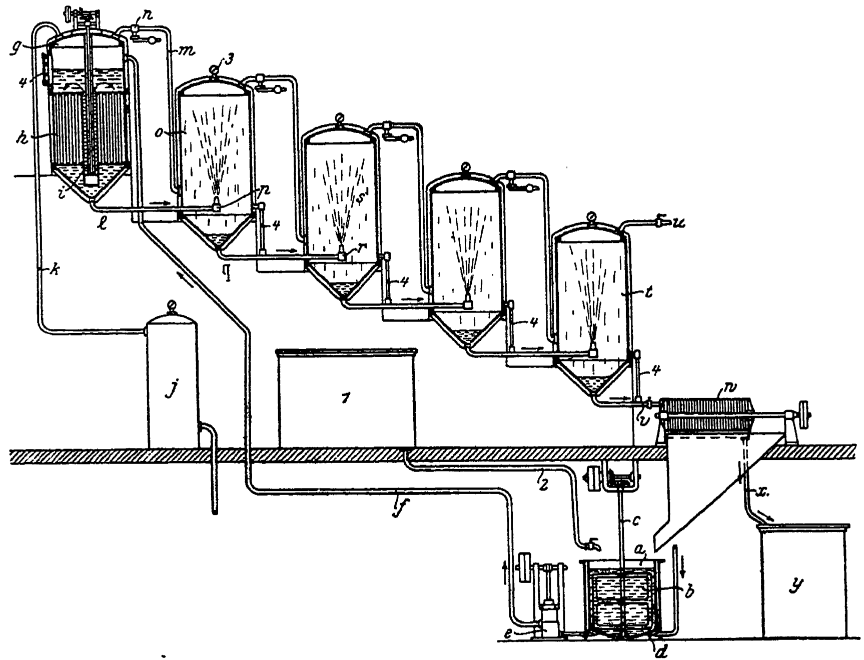


Abb. 45. Apparat zur Fetthärtung nach Lever Brothers Ltd. in Port Sunlight.

Aus dem Behälter j wird der Wasserstoff unter hohem Druck durch k nach g und von da durch m nach o geleitet, wobei das Ventil n als Regulator dient. Gleichzeitig wird das Hydriergut durch l ebenfalls nach o geleitet, wo es mittels der Düse p zerstäubt und der Wirkung des durch m eintretenden Wasserstoffs ausgesetzt wird. Das anhydrierte, noch mit dem Katalysator vermischte Öl sammelt sich am Boden des Gefäßes o und wird von dort mittels des Gasdruckes durch q und die Düse r in das nächste Gefäß s gedrückt, zerstäubt und abermals genau wie in o mit Wasserstoff behandelt. Der gleiche Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden. Hat schließlich das Öl die ganze Batterie der auf 160⁰ geheizten Gefäße passiert und ist in t angelangt,

1) Testrup, Engl. Pat. Nr. 7726(1910); Am. Pat. Nr. 1114963 vom 27. Okt. 1914. — 2) Vgl. d. techn. Apparatur beim Fetthärtungsprozeß von Dr. J. Klimont, Chem. Apparatur 1916, **3**, 39.

so wird es durch das Ventil v in die Filterpresse w gedrückt, während der Wasserstoff durch u entweicht. In der Filterpresse wird das Öl vom Katalysator abfiltriert; ersteres fließt durch x nach y, während letzterer durch z nach dem Ausgangsgefäß a zurückbefördert wird. 1 ist ein Ölbehälter, 2 die Zuleitung von diesem zum Kessel a, 3 sind Manometer, um den Wasserstoffdruck feststellen zu können, der in den einzelnen Gefäßen herrscht und 4 sind Ölstandsgläser, welche anzeigen, wie hoch das Öl bereits in den einzelnen Gefäßen steht. Bei der Hydrierung von Kottonöl zur Seifenfabrikation soll eine 10—15malige Zerstäubung nötig sein und im Gefäß g ein Anfangsdruck von etwa 15 Atm. herrschen, welcher in o noch etwa 12, in s etwa 9 Atm. usw. beträgt.

Crossfield & Sons und K. E. Markel[1]) haben die Hydrierung nach Sabatier auch auf Seifen ausgedehnt. Einen Vorteil dürfte die Verwendung von Seifen kaum haben.

Shukoff[2]) benutzt bei der Hydrierung Nickel, welches durch Reduktion von Nickelkarbonyl erhalten wird. Das im Öl gelöste Nickelkarbonyl wird bei 200—240° durch Wasserstoff reduziert und das gebildete Nickel wirkt dann als Katalysator.

Ein ähnliches Verfahren hat Lessing[3]) zum Patent angemeldet, nach welchem Nickelkarbonyl im Augenblick der Zersetzung oder gleichzeitig mit Wasserstoff verwendet, oder zusammen mit der zu hydrierenden Substanz in Wasserstoff eingespritzt werden soll.

Schuck[4]) stellt einen angeblich unter gewöhnlichem Druck und bereits unterhalb 150° wirksamen Nickel-Katalysator dar, indem er Nickelnitrat mit einer Rohrzuckerlösung mischt und das Gemisch mit Hilfe eines indifferenten Gases, etwa CO_2 auf eine auf 550—560° erhitzte Muffel spritzt. Schuck erhält so ein fein verteiltes, flockiges Pulver, das aus Nickeloxyd und Kohle besteht.

Lucas[5]) erhitzt ein Gemisch von Eisenoxyd, Nickeloxyd, Aluminium, Weinstein, Nickelacetat und Pech (das letztere als Bindemittel) bis zur Reduktion und erhält auf diese Weise einen angeblich sehr wirksamen Nickelkatalysator.

Bolton[6]) benutzt als Katalysator Nickelwolle, die er mit Salpetersäure, und durch Erhitzen und Reduzieren im Wasserstoffstrom aktivieren will. Das Regenerieren des Katalysators durch Waschen mit heißem Öl, dann mit einem Fettlösungsmittel und Erhitzen im Wasserstoffstrom soll an Ort und Stelle geschehen, so daß das Verfahren dadurch zu einem kontinuierlichen wird.

Elder[7]) benutzt einen rein metallischen Nickelkatalysator, den er durch Zerkleinern von Nickelschrot in Gegenwart von Öl und Quarz, Kieselgur oder Bimstein auf Mühlen erhält, die mit Porzellanplatten ausgelegt sind. Der auf diese Weise erhaltene Katalysator besteht aus mikroskopisch kleinen, magnetischen Nickelteilchen und soll eine sehr hohe katalysatorische Wirkung haben.

Fujimara[8]) mischt das zu härtende Öl, mit Wasserstoff erwärmt und spritzt es aus einem drehbaren Spritzapparat gegen ein ebenfalls aber in entgegengesetzter Richtung drehbares Nickeldrahtnetz. Schuck[9]) mischt dagegen das Öl mit dem Katalysator und leitet das Gemisch durch ein

---

1) Engl. Pat. Nr. 30282 (1910). — 2) D. R. P. Nr. 241823 (1910); Seif.-Sied.-Ztg. 1912, **39**, 1336. — 3) Lessing, D. R. P. A. L. 40981 Kl. 120 vom 24. Juli 1913. — 4) Engl. Pat. Nr. 142576 v. 18. 2. 19. — 5) Franz. Pat. Nr. 478739 v. 18. 5. 15. — 6) Engl. Pat. Nr. 162370. — 7) Amerk. Pat. Nr. 1331903|6 vom 24. 2. 20. — 8) Engl. Pat. Nr. 157057 v. 14. 6. 20. — 9) D R. P. Nr. 340061 v. 11. 6. 16.

System von heizbaren mit Wasserstoff gefüllten Kammern, in denen er es gleichzeitig zerstäubt. Lucian Sinai[1]) benutzt ebenfalls die Zerstäubung des Öles durch Düsen zum Hydrieren. Die Societé anonyme l'Oxhydrique française[2]) stellt im Reaktionsraume zum Zwecke der feineren Verteilung Hohlkörper aus Asbest oder Bisquitporzellan auf. Weintraub[3]) schlägt zur feineren Verteilung das Katalysatormetall auf Fibrox nieder, das aus fein verfilzten Fasern von Siliziumoxydcarbit besteht.

Kayser[4]) nimmt die Hydrierung in Rotationstrommeln vor, in welchen das Öl und der auf Kieselgur niedergeschlagene Katalysator beständig gemischt und erwärmt werden. Die Mischung von Gas und Öl-Katalysator geschieht also ähnlich wie durch Schütteln. Die Berührung wird teilweise wie beim Normannschen Verfahren an der Oberfläche der Gasblasen, teilweise wie bei Wilbuschewitsch an der Oberfläche versprühter Teile stattfinden. Vorteile gegenüber beiden Verfahren dürfte das Kaysersche jedoch nicht haben.

Eine andere Patentanmeldung von Kayser[5]) soll kurz erwähnt werden, da dieselbe theoretisches Interesse hat. Der Anmelder will ungesättigte Verbindungen nur durch Erhitzen mit Nickel in gesättigte überführen; so sollen z. B. Ölsäure und Borneol gemeinsam mit Nickelpulver erhitzt werden und daraus sollen Stearinsäure und Kampher gemäß den Gleichungen

$$C_{10}H_{18}O + Ni = C_{10}H_{16}O + NiH_2$$
$$C_{18}H_{34}O_2 + NiH_2 = C_{18}H_{36}O_2 + Ni$$

entstehen, also eine Fetthärtung mit Ni, aber ohne Wasserstoff.

Carleton Ellis[6]) nahm eine ganze Reihe von Patenten, die teils die Apparatur, teils die Katalysatoren betreffen. Bei seinen ersten Patenten verwendet er einen stationären Katalysator, den er in gekörnter Form in Röhren füllt, durch welche das Öl fließt, während Wasserstoff in entgegengesetzter Richtung hindurchströmt. (Also fast vollständig das Erdmannsche Prinzip!)

Nach dem zweiten Patent wird der Katalysator in Körben oder Tellern untergebracht. Das Öl arbeitet sich in kreisförmiger Bahn nach unten durch mehrere Schichten des Katalysators hindurch, während sich der Wasserstoff in entgegengesetzter Richtung bewegt (nur eine Modifikation des Erdmannschen Prinzips). Die Wirksamkeit dieses Verfahrens beschreibt Ellis als geradezu überraschend. Er konnte beobachten, wie Öle durch momentane Berührung mit dem Katalysator in ein gehärtetes Fett umgewandelt wurden. „Der Wasserstoff wurde so heftig von dem Öl absorbiert, daß er nicht nur durch einen am tieferen Ende der Katalysatorröhre angebrachten Ölverschluß nicht entwich, sondern daß das Öl — seltsam genug — dem starken Wasserstoffstrom, der nach dem Ende der horizontalen Röhre ging, entgegengetrieben wurde und dort erstarrte, da es tatsächlich bei seinem momentanen Durchgang durch den Apparat hydriert worden war." (?) Ellis glaubt auch beobachtet zu haben, daß einige Katalysatoren zunächst eine Zeitlang eine auffallende Trägheit zeigen, jedoch soll nach einer gewissen Zeit, meist 1—3 Stunden, die Aktivität plötzlich zunehmen und dann lang anhalten.

Die später erschienenen Patente[7]) haben vieles gemeinsam mit dem Wilbuschewitschschen Verfahren.

---

1) Franz. Pat. Nr. 533234 v. 12. 11. 20. — 2) Engl. Pat. Nr. 143848 v. 11. 5. 20. — 3) Chem. Umsch. 1922, **29**, 242. — 4) Amer. Pat. Nr. 1004035 und Nr. 1008474 (1911). — 5) Am. Pat. Nr. 1134746 vom 6. April 1915. — 6) Amer. Pat. Nr. 1026156 und Nr. 1040531 (1912). — 7) Amer. Pat. Nr. 1040532 u. Nr. 1043912 (1912).

Diesem Verfahren von Ellis ähnlich ist ein englisches von Martin[1]), bei welchem das Öl-Katalysatorgemisch durch ein System von heißen Röhren einem in entgegengesetzter Richtung fließenden Wasserstoffstrom entgegengeleitet wird.

Die andere Gruppe der Patente Ellis' behandelt die Herstellung der Katalysatoren[2]) bzw. verschiedene indifferente Stoffe, auf welchen der Katalysator niedergeschlagen werden soll, z. B. Gasruß, Holzkohle usw., sowie einen Apparat[3]) zu diesem Zwecke. (Ausführliche Angaben sind in dem Aufsatz von Ellis[4]) enthalten).

Eines der ersten Patente bezüglich der Verwendung von Nickeloxyd war dasjenige von Bedford, Williams und Erdmann[5]). Als Katalysator wird etwa 1 Proz. fein verteiltes Nickeloxyd verwendet. Das Verfahren, das in einer englischen Fabrik recht zufriedenstellende Resultate ergeben haben soll, greift auf Versuche von Ipatiew zurück[6]), der zuerst Reduktion mit Nickeloxyd vorgenommen, aber unter hohem Druck gearbeitet hat (s. S. 201).

H. und O. Hausamann[7]) meldeten Ende des Jahres 1911 ein Patent an, wonach die Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Verbindungen mittels Schwermetallsalzen von hochmolekularen Fettsäuren als Katalysator durchgeführt werden sollte. Sie gingen hierbei von der Absicht aus, dem Katalysator eine möglichst große Oberfläche zu geben. Ist schon die Oberfläche eines kolloidal gelösten Katalysators ungleich größer als die eines ausgefällten, so ist sie es noch viel mehr, wenn der Katalysator in Form von Seife, z. B. als ölsaures Nickel, gelöst ist (siehe auch S. 232 oben).

Später hat A. de Kadt[8]) ein Patent auf einen ähnlichen Katalysator bekommen, indem er als solchen Nickelsalze oder Edelmetallsalze höherer Fettsäuren verwendete. Ellis[9]) ist der Ansicht, daß man die katalytische Wirksamkeit des metallischen Nickels wesentlich erhöhen kann, wenn man bei der Herstellung der Nickelsalze die Reduktion derselben zu metallischem Nickel bei möglichst niedriger Temperatur vornimmt. Die Reduktion beginnt schon bei 220°, aber erst eine Temperatur von 300—325° macht sie vollkommen. Je niedriger die Temperatur ist, bei der das Nickel reduziert wurde, um so empfindlicher ist es andererseits aber auch verschiedenen äußeren Einflüssen gegenüber. (Diese Beobachtung von Ellis ist richtig. Der Verf.)

Nielsen[10]) berichtet über einen neuen Katalysator von Schönfeld, der im wesentlichen aus metalischem Nickel bestehen soll. Da Näheres über diesen Katalysator noch nicht bekannt geworden ist, lassen sich die günstigen Versuchsergebnisse (vgl. S. 224) von Nielsen nicht nachprüfen.

2. Verfahren mit Nickelverbindungen.

Von anderen Nickelverbindungen ist noch das Nickelborat verschiedentlich als Katalysator benutzt worden, so z. B. von Schönfeld[11]), der diese Verbindung bei der Hydrierung von ungesättigten Fettsäuren und deren Glyze-

1) Engl. Pat. Nr. 129461 vom 17. 7. 18. — 2) Amer. Pat. Nr. 1084258, Nr. 1088673 u. Nr. 1092206, sämtliche vom Jahre 1914. — 3) Amer. Pat. Nr. 1084202 (1914). — 4) Carleton Ellis, Seif.-Sied.-Ztg. 1913, **40**, 145, 166, 195 u. 231. — 5) Erdmann, Engl. Pat. Nr. 29612, (1910); Amer. Pat. Nr. 102633, (1912). — 6) Ipatiew, Ber. 1907, **40**, 1271; ebenda 1909, **42**, 2092; Journ. f. prakt. Chem. 1909, **77**, 513. — 7) H. und O. Hausamann, D. R. P. A. (H) Nr. 56171, (1911). — 8) A. de Kadt, Engl. Pat. Nr. 18310, (1912). — 9) Ellis, Seif.-Sied.-Ztg. 1913, **40**, 196. — 10) Nielsen, Inaug.-Diss. Karlsruhe 1910. — 11) Schönfeld, Seif.-Sied.-Ztg. 1914, **41**, 945.

riden als Katalysator benutzt hat. Dieses Verfahren wird mit Erfolg in der Speisefettfabrik C. u. G. Müller, A.-G. Neukölln benutzt. Auch bei der Verwendung von Nickelborat als Katalysator ist der leitende Gedanke der, daß die Borsäure durch die betreffende Fettsäure verdrängt werden soll und der Katalysator als Nickelseife gelöst wird. Ob diese Reaktion wirklich eintritt, ist zweifelhaft. Zum mindesten ist anzunehmen, daß sich sehr bald ein Gleichgewichtszustand einstellt. Schließlich ist zu berücksichtigen, daß das Vorhandensein von Nickelseife im fertigen Produkt unerwünscht ist, besonders wenn es als Speisefett Verwendung finden soll. Bei Anwendung des Katalysators in Form von Seife ist aber die Gefahr groß, daß ein nicht unbeträchtlicher Teil der Nickelseife im Endprodukt zurückbleibt. Vgl. auch S. 296.

Normann[1]) hat gezeigt, daß das Nickelborat, wie auch alle bisher verwendeten organischen Nickelverbindungen, Formiat, Azetat, Stearat und Oleat beim Erhitzen im Wasserstoffstrom mehr oder weniger in metallisches Nickel zerlegt wird. Er stellte fest, daß, sobald auch nur der Beginn einer Ölhärtung nachweisbar ist, sich im Katalysator freies Metall befindet.

Erdmann und Rack[2]), die ebenfalls das Nickelborat auf seine Fähigkeit, als Katalysator zu wirken, untersucht haben, kommen zu einem ähnlichen Schluß wie Normann, aber sie schieben die katalysatorische Wirkung nicht dem Nickel, sondern dem angeblich gebildeten Nickelsuboxyd zu. Als besonderen Nachteil der Verwendung von Nickelborat heben die Autoren hervor, daß die bei der Härtung frei werdende Borsäure als schädlicher und unnützer Ballast mitgeschleppt wird.

Teichner[3]) stellt einen Nickelkatalysator her durch kaltes Fällen von Nickelsulfat mit Sodalösung, Auswaschen des Niederschlages, Trocknen und Behandeln mit Wasserstoff bei 220° 2 Stunden lang, so daß die Reduktion nur an der Oberfläche stattfinden kann.

Zu erwähnen ist noch, daß die bereits oben genannte Firma C. u. G. Müller, A.-G., Neukölln[4]) besonders aktive Metallkatalysatoren dadurch herstellen will, daß die Katalysatoren nach der Reduktion nochmals in einem Strom von Kohlensäure geglüht werden. Nach Annahme des Erfinders bilden sich bei der Reduktion der Metalloxyde mittels Wasserstoffs Metallwasserstoff-Legierungen (Metallhydrüre), die weniger wirksam sind, als die durch die nachfolgende Kohlensäure-Behandlung gewonnenen reinen Metalle.

Diese Annahme steht in Widerspruch mit den Untersuchungen von Fokin[5]), welche besagen, daß diejenigen Metalle am wirksamsten sind, die unbeständige Hydrüre bilden.

Auch Nickel-Silikate hat man als Katalysatoren zu verwenden versucht, wenigstens bezieht sich darauf eine Patentanmeldung der Firma C. u. G. Müller, A.-G., Neukölln[6]), aus dem Jahre 1916.

Granichstaedten und Sittig[7]) fällen eine wässerige Lösung von Nickelchlorid und Magnesiumchlorid bezw. Aluminiumchlorid durch Wasserglaslösung colloidal aus und erhitzen den Niederschlag im Wasserstoffstrom auf

---

1) Normann, Seif.-Sied.-Ztg. 1915, **42**, 46; ref. Chem. Zentralbl. 1915, I, 406. — 2) Erdmann u. Rack, Seif.-Sied.-Ztg. 1915, **42**; ref. Chem. Zentralbl. 1915, I, 405. — 3) Engl. Pat. Nr. 146407 v. 2. 7. 20. — 4) C. u. G. Müller, A.-G., D. R. P. (A) Nr. 47644, 1912. — 5) Fokin, Ztschr. f. angew. Chem. 1909, **22**, 1451 ff. — 6) D. R. P. A. Nr. 53803, Kl. 23 d. — 7) Oest. Pat. Nr. 85954, v. 7. 7. 17., Engl. Pat. Nr. 147548, v. 8. 7. 20., Chem. Umschau 1920, **27**, 10.

300—500⁰. Der so gewonnene Katalysator soll angeblich auch Bleichwirkung haben, die allerdings nach Schönfeld erst bei Verwendung in 2—4 facher Menge wie andere Katalysatoren in Erscheinung tritt. Grote[1]) hat den Katalysator geprüft und erhielt beim Härten von Sesam-, Oliven- und Rüböl Resultate, die günstig waren, aber gegenüber den gewöhnlichen Nickel-Katalysatoren keine besondere Bedeutung hatten. Ulzer[2]) bestätigt die Bleichwirkung auf Grund einer Versuchsreihe mit verschieden gefärbten Ölen.

Die DE-NO-Fa[3]) in Kristiania verwendet Nickel-Aluminat als Katalysator, das hergestellt wird durch Fällung eines Nickelsalzes mit Natriumaluminat. In Deutschland ist die gleichzeitige Verwendung von Nickel neben Aluminium als Katalysator der badischen Anilin- und Sodafabrik geschützt.

Dieselbe Firma hat sich ein Verfahren[4]) schützen lassen, nach welchem der in üblicher Weise hergestellte Metallkatalysator nur einen Zusatz von Fluor, Tellur, Antimon oder deren Verbindungen erhält. Am geeignetsten sind komplexe Verbindungen dieser Metalle, z. B. werden 40 Teile Nickelkarbonat mit einem Teil Ammoniak-Tellurit-Lösung getränkt, getrocknet und reduziert. Mit derartigen Kontaktmassen kann man Baumwollsamenöle bei 100⁰ härten.

Wimmer und Higgins[5]) benutzten ebenfalls organisch leicht zersetzliche Salze des Nickels, in erster Linie das Nickelformiat.

Nach einem Patent der De Nordiske Fabriker De-No-Fa.-Aktieselskap Christiania[6]) soll Baumwollsamenöl mit Wasserstoff gehärtet werden unter Zusatz eines basischen Schwermetallsalzes einer hochmolekularen Fettsäure, das in dem Öl löslich ist. Es werden z. B. 500 Teile Kottonöl mit 0,4 Proz. fettsaurem Nickel versetzt und bei etwa 158⁰ der Wasserstoffeinwirkung ausgesetzt. Um das Kottonöl in schmalzartige Konsistenz zu bringen, sind kaum 8 Stunden Einwirkungsdauer nötig. Als Katalysator bei der Anlagerung von Wasserstoff an Leinöl wird ein basisches Schwermetallsalz einer hochmolekularen Fettsäure verwendet, das in Leinöl löslich ist, z. B. Kupfer- oder Nickelsalz der Ölsäure. Dieses Patent verdient insofern Beachtung, als hier der Katalysator in echter Lösung dem zu härtenden Öl zugesetzt wird und dadurch die von fast allen Patenten erstrebte feine Verteilung des Katalysators gewährleistet und auf eigentlich recht einfache Art und Weise möglich gemacht wird.

Ein eigenartiges Patent ist in neuester Zeit Wilhelm Fuchs[7]) erteilt worden.

Es wird in der betr. Patentschrift dargelegt, daß die Resultate der Reduktion von Fettkörpern wesentlich verbessert werden können, wenn man folgende Punkte berücksichtigt.

1. „Thermoenergetische" Bedingungen. Man soll eine bemerkenswerte Beschleunigung der Reaktion erzielen, wenn man das zu hydrierende Öl nur auf mäßige Temperaturen (90—150⁰), den Wasserstoff dagegen auf 200—250⁰ erwärmt. Vergleichende Versuche sollen gezeigt haben, daß man

---

1) Seifens. Ztg. 1920, **47**, 713. — 2) Die Seife 1921, 567. — 3) Engl. Pat. Nr. 140371 vom 13. 1. 20. — 4) D. R. P. Nr. 282782, 1913; Chem. Ztg. Rep. 1915, 155. — 5) Wimmer u. Higgins, D. R. P. Nr. 312668, (1913); franz. Pat. Nr. 441092, (1912); belg. Pat. Nr. 243871, (1912). — 6) Schweizer Pat. Nr. 68605/(1906); ref. Neueste Erfindungen und Erfahrungen, A. Hartlebens Verlag 1916, 572. — 7) Belg. Pat. Nr. 256574/1913; Seif.-Sied.-Ztg. 1913, **40**, 982.

auf diese Weise die Geschwindigkeit der Reaktion um etwa 10 Proz. erhöhen kann. Zur Erwärmung des Gasstromes dienen Kupfer- oder Nickelschlangen, die in einem Ölbad erhitzt werden.

2. „Chemo-energetische" Bedingungen. Da es unmöglich ist, auf das zu hydrierende Öl den Wasserstoff in seiner wirksamsten Form, d. h. in statu nascendi einwirken zu lassen, so soll man ihn wenigstens in atomarer Form anwenden. Dies soll durch Anwendung chemisch aktiver Strahlen bewirkt werden, oder dadurch, daß man den molekularen Wasserstoff über katalytische Substanzen, z. B. Platinschwarz oder frisch hergestelltes Nickelpulver leitet, und dann unter hohem Druck durch erhitzte Metallscheiben diffundieren läßt. Die Aktivität des dissoziierten Wasserstoffs soll, wie vergleichende Versuche bewiesen haben, um etwa 15—20 Proz. höher sein als die des molekularen.

Erwähnt wird in der Patentvorschrift, daß man nach drei Stunden ein Fett vom Schmelzpunkt 44^0 erhält bei einer Katalysatormenge von 0,9 Proz.

Vergleicht man diese Angabe mit den Resultaten, die von Svanoe mit dem Normann- oder Wilbuschewitschschen Verfahren erzielt worden sind, so sieht man, daß diese dem Verfahren von Fuchs überlegen sind. Diese einfachen Verfahren sind bereits so gut wirksam, daß kompliziertere Verfahren, die nicht ganz außergewöhnliche Beschleunigung oder Verbesserungen der Reaktion bringen, gar keine Aussicht auf Erfolg haben.

Das Verfahren von Fuchs soll praktisch in einer norwegischen Fabrik, die seit Juli 1914 im Betrieb ist, ausgeführt sein.

Ähnlich ist das Patent von Wielgolaski[1]), nach welchem die Fette oder Fettsäuren in flüssiger, emulgierter oder gepulverter Form oder als Dampf mit Wasserstoff vermischt und während der Reaktion mit Röntgenstrahlen bestrahlt werden sollen.

Zum Schluß sei noch das Patent von Hagemann und Baskerville[2]) erwähnt. Die Erfinder verwenden den metallischen Katalysator in Form sehr dünner Blättchen oder Films. Solche Folien in einer Stärke von $^1/_{20000}$ bis $^1/_{40000}$ Zoll können leicht nach dem Verfahren von Th. A. Edison (Amer. Pat. Nr. 865688) erhalten werden. Die Blättchen haben sehr große Reinheit und können sowohl in metallischem Zustande als auch mit oxydierter Oberfläche zu katalytischen Reduktionen benutzt werden.

Vielfach hat man versucht, den Prozeß der Fetthärtung mit Nickelkatalysatoren zu beschleunigen durch Zusatz irgend welcher Stoffe. Hierher gehört das an einem anderen Orte erwähnte Niederschlagen des Nickels auf „aktivierter Tierkohle"[3]).

Nach einem englischen Patent will Lessing[4]) den Prozeß der Fetthärtung dadurch beschleunigen, daß er 1—2 Proz. Ameisensäure oder andere flüchtige organische Säuren zusetzt. Zu diesem Zweck läßt er den Wasserstoff, bevor er das Öl passiert, durch ein Gefäß, das die flüchtige Säure enthält, streichen. Ein ähnliches Verfahren hat Higgins[5]) zum Patent angemeldet.

---

1) Norw. Pat. Nr. 24528/(1913); Seif.-Sied.-Ztg. 1914, **41**, 1195. — 2) Amer. Pat. Nr. 1083930/(1914); Seif.-Sied.-Ztg. 1914, **41**, 810. — 3) Amer. Pat. Nr. 1060673 vom 6. Mai 1913, C. Ellis. — 4) Lessing, Engl. Pat. Nr. 18998 vom 19. Aug. 1912. — 5) Higgins, D. R. P. A. H. 62081, Kl. 23 d; Engl. Pat. Nr. 18282 vom 8. Aug. 1912.

g) Andere unedle Metalle als Katalysatoren.

Von Dr. M. Hartmann.

Als Katalysatoren sind von den unedlen Metallen außer Nickel in letzter Zeit auch andere Metalle vorgeschlagen worden. O. Hauser und A. Klotz[1]) wollen eine katalytische Beschleunigung mittels Beryllium-Verbindungen, hauptsächlich Berylliumoxyd, erzielen, das die Ausbeute steigern und länger als Nickel wirksam sein soll. Nach einem neueren Patent der badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen[2]) soll die Kontaktmasse außer Nickel oder einem anderen unedeln Metall noch Oxyde der Erdmetalle einschließlich Beryllium und Magnesium enthalten. Außerdem werden als Zusätze schwer reduzierbare, erdartige, hochschmelzende Sauerstoffverbindungen, insbesondere des Titans, Urans, Mangans, Vanadiums, Niobs und Tantals benutzt. Offenbar sollen diese Stoffe die Wirkung der eigentlichen Katalysatoren steigern, so daß sie demnach als „Aktivatoren" anzusehen sind.

F. Lehmann[3]) schlägt Osmiumtetroxyd vor. Er mischte Ölsäure mit 0,5 Proz. Osmiumtetroxyd und erhitzte diese Mischung vor dem Durchleiten des Wasserstoffs bis sich weiße Dämpfe zeigten oder erwärmte sie während des Durchleitens des Wasserstoffs gelinde. Auf diese Weise soll das OsO_4 zu OsO_2 reduziert werden. Letzteres bildet häufig eine kolloidale Lösung und kann durch Behandlung mit Tierkohle daraus wieder gewonnen werden. Lehmann erhielt so aus 10 g Olivenöl nach Zusatz von 0,05 g (d. i. 0,5 Proz.) OsO_4 und $1\frac{1}{2}$stündigem Durchleiten von Wasserstoff durch das erwärmte Öl ein Fett vom Schmelzpunkt 39°. Es erübrigt sich hierbei unter Druck zu arbeiten.

Normann u. Schick[4]) haben festgestellt, daß die katalytische Wirkung nicht, wie Lehmann annimmt, dem OsO_2 zukommt, sondern daß das OsO_4 bis zum metallischen Osmium reduziert wird und dieses als Katalysator wirkt.

Ein Patent von K. H. Wimmer, Bremen[5]) will organische Metallsalze, insbesondere die ameisen-, essig- und milchsauren Salze des Nickels, Kobalts, Kupfers und Eisens usw. (mit Ausschluß der Platinmetalle) verwenden. Diese Salze sind leicht und ohne Reduktion herstellbar und sie emulgieren sich leicht mit Ölen und Fetten, so daß ein Niederschlagen der Katalysatoren auf Kieselgur oder dergleichen nicht erforderlich ist.

Nur noch kurz soll erwähnt werden, daß man versucht hat, fast sämtliche Metalle als Katalysatoren bei der Fetthärtung zu benutzen. In den meisten Patentanmeldungen, die sich hauptsächlich auf Verfahren mit Nickel-Katalysatoren beziehen, wird gleichzeitig derselbe Patentanspruch für andere Metalle, wie Kupfer, Kobalt, Eisen, Wolfram, Molybdän u. a. m. geltend gemacht, z. B. will das Patent der Ölverwertungs-G. m. b. H. Magdeburg[6]) außer Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd und Fe_2O_3 (letzteres durch Fällung gewonnen) als Katalysatoren benutzen.

L. Hamburger[7]) untersuchte das Okklusionsvermögen einiger Metalle für Wasserstoff und führte verschiedene Hydrierungsversuche aus, bei denen

1) O. Hauser u. A. Klotz, Chem. Ztg. 1913, **37**, 146; Chem. Zentralbl. 1913, I, 993. — 2) D. R. P. Nr. 307989, Zusatz zu D. R. P. Nr. 307580; ref. Chem. Umschau 1919, **26**, 110. — 3) F. Lehmann, Arch. d. Pharm. 1913, **251**, 152; Chem. Zentralbl. 1913, I, 1267. — 4) Normann u. Schick, Arch. d. Pharm. 1914, **252**; 208; Chem. Zentralbl. 1914, II, 442. — 5) D. R. P. Nr. 312668 vom 12. März 1911; ref. Chem. Umschau 1919, **26**, 110. — 6) D. R. P. Nr. 292649, vom 20. Juni 1916. — 7) L. Hamburger, Chem. Weekblad **13**, 2—13; ref. Chem. Zentralbl. 1916, I, 592.

er Tallium, Uran, Zirkon, Titan, Vanadium, Mangan, Molybdän und Wolfram als Katalysatoren benutzte. Im Gegensatz zu Ellis[1]) erzielte er bei allen diesen Metallen keine nennenswerte katalysatorische Wirkung, nicht einmal bei 200 Atmosphären Überdruck. Nur bei Molybdän in sehr reiner Verteilung konnte er eine gewisse Wirkung zwischen dem Wasserstoff und dem Metall wahrnehmen. Das nach Langmuir[2]) hergestellte Metall löst bei Zimmertemperatur Wasserstoff auf und gibt ihn bei 300° wieder ab.

Broschet[3]) mischt die ameisensauren oder essigsauren Salze des Ni, Co, Fe, Cu, Mn, Ce mit als Träger dienenden Substanzen wie Kieselgur SiO_2, B_2O_3 Nickeldraht, Eisenspäne u. a. m. und erhitzt unter gleichzeitigem Überleiten eines indifferenten, nicht reduzierenden Gases. Auch in dem zu härtenden Öl soll man das Erhitzen vornehmen können.

In der Praxis dürfte aber wohl kaum eines dieser Metalle außer Nickel und den im folgenden Kapitel behandelten Edelmetallen Verwendung als Katalysator gefunden bzw. seine Verwendung Bedeutung erlangt haben. Katalysatorische Wirkung haben fast alle Metalle mehr oder weniger, aber das Nickel und die Edelmetalle sind allen übrigen doch so überlegen, daß eine technische Verwendung aller anderen Metalle kaum in Betracht kommt und sie somit nur theoretisches Interesse haben.

Im krassen Gegensatz zu den meisten Patenten, bei denen stets die unbedingt nötige feine Verteilung des Katalysators betont wird, steht das etwas unwahrscheinlich klingende Patent der Firma C. u. G. Müller, A.-G., Neukölln[4]). Bei Verwendung von stückartigen Katalysatoren, z. B. Drehspänen und Schrotstücken von Eisen, die erst im Wasserstoff-, darauf im Kohlensäurestrom geglüht sind, soll die Jodzahl der hydrierten Fette bereits nach 2stündiger Reduktion um 25 Proz. gesunken sein, während bei gewöhnlichen Katalysatoren nur um 2,5 Proz. in der gleichen Zeit[5]).

Schließlich ist noch ein Verfahren[6]) zu erwähnen, nach welchem Bor oder dessen Verbindungen als Katalysatoren benutzt werden sollen. Die Wirkung des Bors wird auf intermediäre Bildung von Borwasserstoff zurückgeführt; der Katalysator soll eine fast quantitative Hydrierung der Fette bewirken und sich leicht regenerieren lassen[7]).

h) Edelmetalle als Wasserstoff-Überträger auf organische Stoffe.

Von Prof. Dr. A. Skita.

Die Eigenschaft der Platinmetalle, Wasserstoff aufzunehmen und denselben auf reduzierbare Stoffe zu übertragen, ist schon längere Zeit bekannt. Saytzeff[8]) hatte diese Beobachtung am Platinmohr gemacht, über das er die mit Wasserstoff gemischten, reduzierbaren Stoffe streichen ließ; auf diese Weise stellte er aus Nitrobenzol das Anilin und aus Benzoylchlorid den Benzylalkohol her. Zwei Jahre später veröffentlichte M. P. v. Wilde[9]) die

1) Ellis, Amer. Pat. Nr. 1026156, 1912. — 2) Langmuir, Journ. amer. chem. soc. **37**, 1139; ref. Chem. Zentralbl. 1915, II, 518. — 3) Engl. Pat. Nr. 135510, v. 21. 11. 19. — 4) Franz. Pat. vom 18. Nov. 1912. — 5) Nach einer Mitteilung der Patentinhaberin ist ihr dieses Patent von dritter Seite eingebracht worden. Es hat sich bei näherer Prüfung als unbrauchbar erwiesen und ist von der Inhaberin zurückgezogen worden. — 6) H. Schlinck & Cie. u. H. Hildeheimer, Hamburg, D. R. P. Anm. Nr. 41408, Kl. O vom 6. Juni 1912. — 7) Auch diese Anmeldung war ein Fehlschlag, sie ist vor längerer Zeit von der Anmelderin zurückgezogen worden. — 8) Journ. prakt. Ch. [2] **4**, 418; Chem. Zentralbl. **1872**, 19. — 9) Ber. 1874, **7**, 352; Chem. Zentralbl.. **1874**, 292.

Beobachtung, daß man zur Herstellung von Äthylen und Äthan die theoretisch erforderlichen Gasvolumina von Acetylen und Wasserstoff über Platinmohr zur Vereinigung bringen kann.

G. Bredig[1]) war der erste, der reines kolloides Platin erzeugte; er hatte durch Zerstäubung von Platinmetall mittels des elektrischen Stromes in Wasser ein Verfahren geschaffen, das sich zur Herstellung kolloider wässeriger Lösungen auch anderer Metalle verwenden ließ, wie später, besonders von Thl. Svedberg gezeigt wurde. Bredig war auch der erste, welcher die Reduktionswirkung der kolloiden Platinlösungen feststellte, als er die Bildung von Wasser aus Knallgas und die Reduktion von Nitriten zu Ammoniak beobachtete[2]).

Fokin[3]) hatte gefunden, daß diejenigen Metalle als Katalysatoren für Reduktionen besonders wirksam sind, welche mit Wasserstoff unbeständige Hydrüre bilden. In erster Linie sind dies die Platinmetalle, vor allem Platin und Palladium und in zweiter Linie die Metalle Nickel, Kobalt und Kupfer. Fokin führte alle Reduktionsprozesse, die in Gegenwart dieser Metalle verlaufen, auf eine und dieselbe Ursache zurück, nämlich auf die Aktivität des von diesen Hydrüren abgegebenen, einatomigen Wasserstoffes. Demzufolge sind nach Fokin diejenigen Metalle, welche den Wasserstoff am stärksten aufnehmen bzw. wieder abgeben, auch diejenigen, welche sich am besten für die katalytischen Reduktionen eignen; am stärksten wirkt also bei normaler Temperatur das Palladium als Katalysator, mit welchem schon damals bei mäßigen Temperaturen Wasserstoffübertragungen ausgeführt werden konnten; am schwächsten Nickel, Kobalt und Kupfer, welche damals erst bei Temperaturen der Sabatierschen Reduktion zwischen 180—300° für Hydrierungszwecke praktisch verwendet werden konnten.

Von den damals bekannten Reduktionverfahren, den nach Sabatier und Senderens durch reduzierte Metalloxyde, der elektrolytischen Reduktion, der Hydrierung durch galvanische Paare und der in Lösung befindlichen Metallhydrüre schreibt Fokin der elektrolytischen Reduktion die größte Wirksamkeit zu, da die Kathode stets mit Wasserstoff übersättigt ist; anderseits ist er der Meinung, daß der Hydrierung mit gelösten Metallhydrüren der geringste Effekt unter den damals bekannten Reduktionsverfahren zuzusprechen sei. Zu dieser Ansicht gelangt er wohl darum, weil damals kolloide Lösungen nur in sehr verdünntem Zustande bekannt waren, und diese sich durch geringe Beständigkeit wenig für die Laboratoriumspraxis empfahlen. Mittels Anwendung seines elektrolytischen Verfahrens reduzierte er ungesättigte Säuren, wie die Fumar-, Zimt-, Kroton-, Angelika- und Holzölsäure, sowie auch das Leinöl, Rizinusöl und den Dorschlebertran. Von besonderer Bedeutung ist die Beobachtung Fokins, daß durch Einleiten von Wasserstoff in eine neutrale ätherische Lösung der Ölsäure diese in Gegenwart von Palladiumschwarz rasch in Stearinsäure übergeht, während er unter denselben Bedingungen mit Platinschwarz bloß zu 24 Proz. Stearinsäure erhielt.

---

1) G. Bredig u. Müller v. Berneck, Ztschr. f. phys. Chem. 1895, **31**, 267; vgl. auch Thl. Svedberg, Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Verlag Steinkopf, Dresden. — 2) G. Bredig, Anorganische Fermente. Habilitationsschrift, Leipzig 1901, S. 46; vgl. auch Ztschr. f. phys. Chem. 1910, **70**, 34. — 3) Russ. phys. chem. Ges. 1905, **38**, 419, Chem. Zentralbl. 1906, II, 758; Ber. 1906, **39**, 607, Chem. Zentralbl., 1907, I, 324, II, 1324; Ber. 1907, **40**, 276, 700, Chem. Zentralbl. 1908, 1995, 2039; Ber. 1909, **42**, 1074, Chem. Zentralbl. 1910, II, 1743; Ber. 1911, **44**, 653, Chem. Zentralbl. 1912, II, 2058.

Beim Einleiten von Wasserstoff in eine Suspension der Platin- oder Palladiumhydroxydule, in welchen ungesättigte Verbindungen gelöst waren, ging das Hydroxyd in organosolische Lösung, woraus Fokin zu dem Schluß gelangt, daß bei den katalytischen Reduktionen komplexe Verbindungen zwischen den Platinhydroxyden und den ungesättigten Stoffen entstehen, welche als eigentliche Wasserstoffüberträger bei den katalytischen Hydrierungen anzusehen sind.

Bereits im Jahre 1902 hatte C. Paal[1]) seine erste Arbeit über die Herstellung hochprozentiger kolloider Metalle und Metalloxyde veröffentlicht, in der er zeigte, daß diese Stoffe mit Hilfe eines Schutzkolloides in viel größerer Menge in wässeriger Lösung erhalten werden konnten, wie dies nach dem Bredig-Svedbergschen Verfahren der Metallzerstäubung durch den elektrischen Strom möglich war. Als Schutzkolloid hatte Paal zwei aus dem Eialbumin durch alkalische Hydrolyse erhältliche Säuren, die Protalbin- und die Lysalbinsäure benutzt, von denen sich besonders die erste durch eine stark schützende Wirkung auszeichnete. Werden in der wässerigen Lösung der Natriumsalze dieser Säuren Palladium- oder Platinverbindungen mit Hydrazinsulfat oder Iridiumverbindungen mit Amalgam reduziert, so entstehen Verbindungen dieser Platinmetalle mit dem Natriumsalz der als Schutzkolloid dienenden Säure, die in kolloidem Zustande in wässerige Lösung gehen. Beim Eindampfen dieser tiefschwarzen kolloiden Lösungen wurden glänzende schwarze Lamellen erhalten, die sich im Wasser wieder zu einer schwarzen undurchsichtigen, kolloiden Flüssigkeit auflösen. Paal hat somit zum erstenmal reversible kolloide Platinmetall-Hydrosole hergestellt, d. h. solche Kolloide erzeugt, welche sich nach dem Eindampfen und Trocknen spurlos wieder in Wasser auflösen. In Gemeinschaft mit C. Amberger ist es ihm gelungen, auf diese Art kolloides Silber, Gold, Kupfer, Platin, Palladium, Osmium, Iridium, sowie Quecksilber- und Silberoxyd herzustellen. Anderseits konnte er mit J. Gerum[2]) zeigen, daß, während kolloides Kupfer, Silber, Gold und Osmium eine Übertragung von Wasserstoff auf leicht reduzierbare Stoffe nicht vermitteln können, dies bei kolloidem Palladium und Iridium der Fall war. Von den kolloiden Metallen zeigte das Palladiumhydrosol das größte Absorptionsvermögen für Wasserstoff; es war imstande, das 1000—3000fache Volumen Wasserstoff aufzunehmen[3]). Durch Zugabe von pikrinsaurem Natrium, das unter Reduktion seiner Nitrogruppen große Mengen von Wasserstoff absorbieren konnte, konnte dieses kolloide Palladiumpräparat für eine gasvolumetrische Wasserstoffbestimmung leicht verwendet werden. Da hiermit festgestellt war, daß das Palladiumhydrosol geeignet war, Wasserstoff auf leicht reduzierbare Stoffe zu übertragen, gelangte Paal in Verfolgung dieses Gedankens zu einem Reduktionsverfahren, nach welchem die zu reduzierenden organischen Stoffe in wässeriger oder verdünnt alkoholischer Lösung in Gegenwart von kolloidem Platin in einer Glasbirne mit einem abgemessenen Volumen Wasserstoff unter gelindem Druck geschüttelt wurden. Für diese Reaktion ist charakteristisch, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur verläuft. Auf diese Weise konnte Paal eine große Reihe organischer Stoffe in wasserstoffreichere Derivate umwandeln. Fumar- und Maleïnsäure gaben Bernstein-

---

1) Ber. 1902, **35**, 2195, 2206, 2219, 2224, 2236, Chem. Zentralbl. 1902, II, 285, 251. — 2) Ber. 1908, **41**, 2273, Chem. Zentralbl. 1908, II, 677. — 3) Journ. prakt. Chem. (2) **80**, 337, Chem. Zentralbl. 1909, II, 1836.

säure, Zimtsäure Phenylpropionsäure. Das Verfahren blieb nicht allein auf die aliphatische doppelte und dreifache Kohlenstoffbindung beschränkt, sondern ließ sich auch auf ungesättigte Kohlenstoff-Stickstoffbindungen, wie sie bei den Nitrilen und bei den Oximen vorhanden sind, übertragen. Mit Hilfe dieses Verfahrens gelang es ihm auch, zahlreiche pflanzliche und tierische Fette, wie Rizinusöl, Olivenöl, Kroton-, Sesam-, Lein- und Kottonöl, sowie Schweinefett, Oleomargarin und Dorschlebertran der Hydrierung zu unterwerfen[1]. Das reduzierte Sesamöl zeigte die Bauduinsche Reaktion nur mehr wenig, Kottonöl die Becchi-Halvensche Reaktion überhaupt nicht mehr. Butterfett von der Jodzahl 37 konnte mit einer solchen Hydrierung in festes Fett von der Jodzahl 0 umgewandelt werden.

Auch auf die Gasreduktion[2] hatte Paal seine Methode mit Erfolg angewendet, indem er nachwies, daß gleiche Volumina Äthylen und Wasserstoff in einer Gasbürette mit dem kolloiden Platinpräparat geschüttelt sich vollständig zu Äthan vereinigen, wobei sich das Volumen auf die Hälfte vermindert.

Die Chemische Fabrik Kalle & Co. stellt ein solches wirksames, kolloides Palladiumpräparat nach Paal her, das in neutraler oder alkalischer Lösung zur Hydrierung aliphatischer oder azyklischer Doppelbindungen verwendet werden kann. Auch eine physiologisch-therapeutische Wirkung dieses kolloiden Palladiumpräparates ist beschrieben worden[3], das sich als intensives Entfettungsmittel bewährt hat.

Von den zahlreichen Forschern, die sich für ihre Arbeiten des Paalschen Reduktionsverfahrens bedienten, ist besonders O. Wallach[4] hervorzuheben, der eine große Reihe von ungesättigten Stoffen der Terpenreihe, wie z. B. α—β Terpineol, Pinol, Karvon, Tujaketon und Methylheptenon in gesättigte Stoffe übergeführt hatte. In vielen Fällen hatte sich hierbei diese Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur auch dadurch hervorragend verwendbar gezeigt, daß man sicher sein konnte, in den gesättigten Stoffen die Konstitution der ungesättigten Muttersubstanzen unverändert erhalten zu haben, wodurch dieses Verfahren von allen anderen Reduktionsverfahren zum Konstitutionsnachweis ungesättigter aliphatischer und hydrozyklischer Körper verwendbar wurde.

Von späteren Arbeiten Paals sind insbesondere diejenigen über Katalysatorgifte hervorzuheben, z. B. die mit A. Karl[5] und A. Windisch[6] über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren. Bei dieser Gelegenheit haben die Verfasser auch die Aktivität solcher Katalysatoren studiert, die aus verschiedenen Metallen oder Metallsalzen hergestellt und mit einem Überzug von Platin oder Palladium versehen waren.

In Fortsetzung der Fokinschen Arbeiten bediente sich R. Willstätter der elektrolytischen Reduktionsmethode; so hat er z. B. das Phytol hierdurch mit Hilfe von platinierten Platinelektroden in das Dihydrophytol übergeführt. Später führte er diese Reduktion auch durch Einleiten von Wasserstoff in eine ätherische Lösung des Phytols aus, in der er Platinschwarz suspendiert hatte. Das Platinschwarz stellte er nach den Angaben von O. Löw[7] dar.

1) Ber. 1908, **41**, 2282, Chem. Zentralbl. 1908, II, 672, Ber. 1909, **42**, 1541, Chem. Zentralbl. 1909, I, 1800. — 2) Ber. 1909, **42**, 2239, Chem. Zentralbl. 1909, II, 422. — 3) M. Kaufmann, Münchner med. Wochenschrift 1913, **60**, 525. — 4) Ann. 1910, **381**, 251. Chem. Zentralbl. 1911, II, 1794, Ber. 1911, **44**, 1013. — 5) Ber. 1913, **46**, 3069, Chem. Zentralbl. 1913, II, 2087. — 6) Ber. 1913 **46**, 4010, Chem. Zentralbl. 1914, I, 329. — 7) Ber. 1908, **41**, 1475, Ber. 1891, **23**, 289.

Nach diesen Angaben werden 50 g Platinchlorid in wenig Wasser gelöst, mit 70 ccm eines 40—50 proz. Formaldehyds gemischt und allmählich unter guter Kühlung mit 50 g Ätznatron versetzt, wobei der größte Teil des Metalls sofort abgeschieden wird; der abgesaugte schwarze Schlamm beginnt noch feucht auf dem Filter lebhaft Sauerstoff zu absorbieren, wodurch eine lockere Masse entsteht, welche bis zur Entfernung jeder Spur Chlornatrium gewaschen wird. Das Platinmohr wird abgepreßt und über Schwefelsäure getrocknet.

Nach dieser eben beschriebenen Reduktionsmethode nehmen auch viele schwer flüchtige, ungesättigte Stoffe, welche sich nach dem pyrogenen Verfahren von Sabatier und Senderens nicht hydrieren lassen, Wasserstoff zur Reduktion ihrer aliphatischen Doppelbindungen auf. So reduzierte Willstätter[1] den Ölsäureester durch Einleiten von Wasserstoff in seine ätherische Lösung, welche Löwsches Platinschwarz enthielt, quantitativ zu Stearinsäureester vom F. P. 33°, führte höher molekulare Kohlenwasserstoffe, wie das Pythen $C_{20}H_{40}$ in das Phytan $C_{20}H_{42}$ vom S. P. = 169,5° über und zeigte, daß das Zyklooktan (IV) aus dem Zyklookten (III) sich auf dieselbe Weise herstellen läßt. Das Zyklooktan stellte er aus dem Zyklooktadien (II) her, das er aus dem Dimethylgranatanin (I) durch Abspaltung von Dimethylamin erhalten hatte.

```
        N(CH3)2
        |
CH2—CH—CH2          CH=CH—CH2        CH=CH—CH2
|          |        |          |   → |          |
CH2   I    CH2  →  CH2   II    CH2   CH2   III   CH2
|          |        |          |     |          |
CH2—CH = CH         CH2—CH=CH        CH2—CH2—CH2
         N(CH3)2                          ↓
         |
CH—CH—CH          CH—CH=CH            CH2—CH2—CH2
‖          |       ‖         |         |          |
CH   VI   CH  →   CH   V    CH  ——→   CH2   IV   CH2
|          ‖       |         ‖         |          |
CH—CH2—CH         CH=CH—CH            CH2—CH2—CH2
|
N(CH3)2
```

Aus dem Oleïnalkohol erhielt er den Dekadezylalkohol und reduzierte den Eruzylalkohol zur Behensäure, Geraniol zu einem Gemisch von 2,6-Dimethyloktanol und 2,6 Dimethyloktan, sowie Cholesterin zu Dihydrocholesterin, dem Cholestanol von Diels und Abderhalden.

Gemeinsam mit Waser zeigte Willstätter, daß derselbe Kohlenwasserstoff auch aus dem Zyklooktotetraen (V) entsteht, das er seinerseits wieder durch erschöpfende Methylierung des Tetramethyldiaminozyklooktadiens (VI) erhielt. Das Zyklooktatetraen Willstätters ist darum theoretisch von besonderem Interesse, da mit seiner Herstellung erwiesen ist, daß der Sättigungszustand der aromatischen Substanzen unmöglich, wie bei der Kekuléschen Benzolformel angenommen wird, auf einem beständigen Wechsel der einfachen Doppelbindungen beruhen kann, weshalb Willstätter der zentrischen Benzolformel Baeyers und Armstrongs gegenüber den Anschauungen von Kekulé, Werner, Knövenagel und Thiele den Vorzug zuerkennt.

---

[1]) Willstätter u. Waser, Ber. 1910, **43**, 1176.

Den größten Fortschritt, den diese Methode machte, erfuhr sie durch Willstätters Beobachtung, daß sich auch aromatische und heterozyklische Stoffe nach diesem Verfahren in hydrozyklische Stoffe umwandeln lassen [1]), wenn man die Hydrierung nicht in ätherischer Lösung ausführt, sondern die zu reduzierende Substanz, in Eisessig gelöst, bei Gegenwert von Löwschem Platinschwarz mit Wasserstoff unter gelindem Überdruck behandelt.

Benzol, Toluol, Xylol, Durol, Naphtalin, Phenol und Anilin konnten nach diesem Verfahren in die entsprechenden hydrozyklischen Derivate unter Aufhebung der aromatischen Doppelbindungen umgewandelt werden. Im Falle des Naphtalins gelang sowohl die Perhydrierung zu Dekahydronaphtalin als auch die Umwandlung von Dihydronaphtalin in Tetrahydronaphtalin. Damit hatte sich herausgestellt, daß das Anwendungsgebiet der Reduktion nach Sabatier und Senderens nicht nur für zersetzliche und schwer flüchtige Stoffe von der Willstätterschen Reduktion übertroffen war, sondern daß sich diese dank der leichten Dosierbarkeit des zu absorbierenden Wasserstoffes bei gewöhnlicher Temperatur auch mit größerem Erfolg für Partialhydrierungen verwenden ließ. Als besonderer Vorteil der katalytischen Platinreduktion ist die Tatsache hervorzuheben, daß die bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verlaufende Hydrierung eine Umlagerung der zu reduzierenden Stoffe nicht eintreten läßt, was für die Konstitutionsermittelung der verschiedensten Körperklassen, vor allem der Terpene und Alkaloide, von der größten Bedeutung geworden ist. Mit Recht hat daher die Willstättersche Reduktionsmethode in weiten Kreisen ausgedehnte Anwendung gefunden. N. Zelinsky [2]) hat zunächst palladiniertes Zink bei der Reduktion von Halogeniden zu zyklischen Alkoholen erfolgreich angewendet und sodann mit Palladiumschwarz — durch Reduktion von Palladium-Ammoniumchloridlösung mit Ameisensäure und mit 20 proz. Kalilauge — den Terephtalsäureester zu Hexahydroterephtalsäureester reduziert, eine Reduktion, welche nach Zelinsky mit dem Löwschen Platinschwarz nicht eintreten soll. Auch andere Forscher bevorzugen das Platinschwarz und Palladiumschwarz, so A. Windaus [3]) bei der Reduktion von Cholesterinderivaten, Tschugaeff [4]) bei der Reduktion der Thuyene, Vavon [5]) bei den Terpenen und J. Schmidt und E. Fischer [6]) bei der Reduktion des Dihydrophenanthrens.

Ähnlich wie R. Willstätter im Anschluß an Fokins Arbeiten zu einem praktischen Reduktionsverfahren gelangte, kam A. Skita [7]) mit seinen Mitarbeitern im Anschluß an die Arbeiten Paals zu einer Reduktionsmethode unter Verwendung von kolloidem Platin oder kolloidem Palladium. Die bereits beschriebenen Paalschen Kolloide haben den Nachteil, daß sie in saurer Lösung nicht anwendbar sind, da das Schutzkolloid, das protalbin- oder lysalbinsaure Natrium schon durch schwache organische Säuren ausgefällt wird, wodurch der kolloide Zustand des Platins vernichtet und dasselbe als Katalysator wirkungslos gemacht oder wenigstens stark beeinträchtigt wird. Die Herstellung und Isolierung von Platinkatalysatoren, welche in Wasser und verdünnten Säuren leicht löslich sind, gelingt z. B. leicht, wenn

1) Ber. 1911 **44**, 3423, Chem. Centralbl. 1911, I, 216. — 2) Ber. 1898, **31**, 3203, Chem. Centralbl. 1899, I, 410. — 3) Ber. 1917, **50**, 135. — 4) Compt. rend. **115**, 1058, Chem. Centralbl. 1911, I, 313. — 5) Compt. rend. **148**, 1331, **149**, 997, Chem. Centralbl. 1909, II, 114; Chem. Centralbl. 1910, I, 358. — 6) Ber. 1908, **41**, 4225. — 7) Ber. 1909, **42**, 1627, Chem. Centralbl. 1909, I, 1929; Ber. 1910, **43**, 3393, Chem. Centralbl. 1910, I, 1169; Ber. 1911, **44**, 2862, Chem. Centralbl. 1911, II, 1731.

man eine wässerige Lösung von $PdCl_2$ oder K_2PtCl_4 mit einem in verdünnten Säuren löslichen Schutzkolloid, wie Gummi arabicum, Tragant, Gelatine usw. versetzt und mit Wasserstoff unter gelindem Überdruck schüttelt. Wird die kolloide Lösung zur Entfernung von gebildetem Chlorkalium oder entstandener Salzsäure dialysiert und zur Trockne gedampft, so bleibt eine schwarze Masse in glänzenden Lamellen zurück, die zu einem feinen Pulver verrieben, sich leicht in Wasser, sowie in verdünnten Säuren oder Alkalien auflöst. Platinchlorwasserstoffsäure, die beim Schütteln mit Wasserstoff nicht zu kolloidem Platin reduziert wird, läßt sich quantitativ in ein solches umwandeln, wenn man der mit einem Schutzkolloid versehenen Lösung vorher etwas kolloides Platin hinzufügt (Keim- oder Impfverfahren). Durch diese Katalysatoren ist das Anwendungsgebiet der Platin-Reduktionsmethode auf ungesättigte aliphatische Doppelbindungen wesentlich erweitert worden, da sich nicht nur ungesättigte Stoffe saurer Natur danach leicht mit kolloiden Platinmetallen reduzieren lassen, sondern da sich herausstellte, daß die Säuren, besonders die Salzsäure und die Essigsäure, ein wesentliches Beschleunigungsmittel der Hydrierung sind. Infolgedessen wurde bei vielen Reaktionen Salzsäure zur Beschleunigung der Hydrierung zugefügt, da sich die kolloiden Platinkatalysatoren bei genügender Menge von Schutzkolloid gegen die Anwesenheit selbst größerer Mengen Salzsäure widerstandsfähig zeigten. Aus demselben Grunde konnte auch die Dialyse der anorganischen Salze bei der Herstellung des Katalysators in den meisten Fällen unterbleiben.

Zur Reduktion der aliphatischen Doppelbindungen genügt es in den meisten Fällen, den ungesättigten organischen Körper mit Palladiumchlorür in eine wässerige oder wässerig-alkoholische Lösung zu bringen, als Schutzkolloid Gummi arabicum in derselben Menge, wie Palladium hinzuzufügen und Wasserstoff einzuleiten, wobei die Wasserstoffaufnahme bis zum Schlusse der Reaktion in einer kolloiden Palladiumlösung erfolgt[1]). Obwohl Gummi arabicum an Schutzwirkung der Gelatine und anderen Körpern nachsteht, hat er sich doch als Katalysatorschutz besser bewährt[2]), nur ist in den meisten Fällen eine größere Menge dieses Stoffes für den Schutz des Platinmetalls wie bei Tragant oder Gelatine erforderlich. Überhaupt richtet sich die Dosierung des Schutzkolloides nicht nur nach der Menge und Art der zugesetzten Agentien, z. B. der Salzsäure und der Versuchsbedingungen, wie Druck und Temperatur, sondern wechselt auch mit der Natur des Schutzkolloides und des zu reduzierenden Stoffes selbst. So genügen z. B. bei der Reduktion von *α-β* ungesättigten Aldehyden und Ketonen sehr kleine Mengen des Schutzkolloides; es hat sich herausgestellt, daß diese Körper mit Palladiumchlorür Doppelverbindungen eingehen, die offenbar imstande sind, das Schutzkolloid zum Teil zu ersetzen. Durch Vermehrung des Schutzkolloides wird die Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung von Säure und Alkalien, Wärme und Druck gesteigert. Bei dem Gummi arabicum erreicht sie bei Verwendung etwa der sechsfachen Menge des angewandten Platinmetalles ihren Höhepunkt und man erhält so eine kolloidale Platinmetall-Lösung, die in 70 %iger Essigsäure gelöst und ohne Ausflockung gekocht werden kann. Die Menge des Schutzkolloides in diesen Grenzen ist auf die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme ohne Einfluß.

Die Fette sind imstande, die Rolle des Schutzkolloides vollständig zu

---

1) Ber. 1909, **42**, 1627. — 2) A. Skita u. W. Meyer, Ber. 1912, **45**, 3589.

übernehmen. Die Fetthydrierung mit Palladiumchlorür verlief unter Anwendung von Schutzkolloid nicht rascher und vollständiger, als unter Weglassung jedes Schutzkolloides. In dem beifolgend abgebildeten Laboratoriumsapparat (Abb. 46) wurden auf meine Veranlassung von Herrn F. F. Nord[1]) die nachfolgend angeführten, pflanzlichen und tierischen Fette durch Behandlung

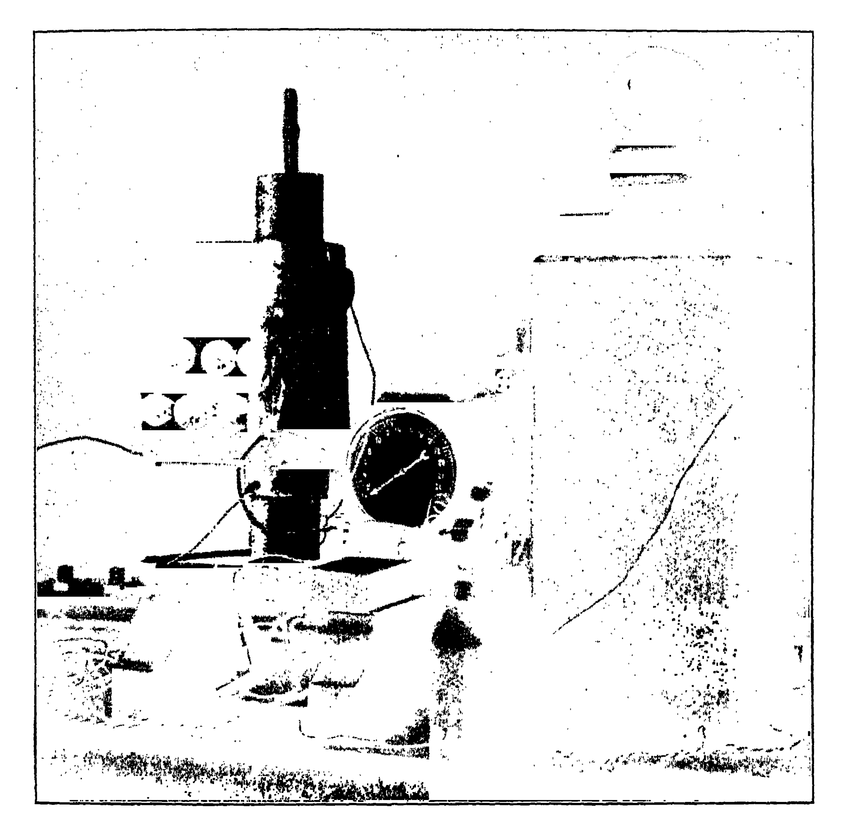


Abb. 46.

mit Wasserstoff bei Gegenwart einer 1 proz. Lösung von Palladiumchlorür in einmaliger Prozedur in feste Glyzerinester umgewandelt.

Tabelle 23.

Fett	Jodzahl des angew. Fettes	Jodzahl des hydr. Fettes	Schmelzpunkt des hydrierten Fettes
Rüböl	101	15,6	48—53°
Sojabohnenöl	122,8	6,5	55—58°
Rizinusöl	84	25,3—31,4	54—57°
Cotonöl	110	26	49—53°
Erdnusöl	98	0	49—58°
Japantran	188	22,8—30,4	46—50°
Ölsäureäthylester	141	6,0— 6,2	33°

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1919, **32**, 305.

Als später diese Versuche, besonders durch die Chemische Fabrik C. F. Böhringer und Söhne in Mannheim-Waldhof, in technisch geeigneten Rührautoklaven ausgeführt wurden, zeigte es sich, daß die meisten Fette in beliebigen Mengen nach diesem Verfahren bei gelindem Überdruck und weit unter 100^0 in 2—3 Stunden in feste Glyzerinester umgewandelt werden können.

Interessant ist noch die Tatsache, daß das Rizinusöl bei starker Hydrierung seine Hydroxylgruppen verliert, nur bei vorsichtigem Arbeiten bleiben sie erhalten. Das hydrierte Rizinusöl ist also nicht der gesättigte Oxyester, sondern der gesättigte Ester der dem Rizinusöl entsprechenden hydroxylfreien Fettsäure; die purgierenden Eigenschaften des Rizinusöls sind natürlich nicht mehr vorhanden.

Kürzlich ist es auch A. Skita in Gemeinschaft mit M. Melamid gelungen, das Abfallprodukt der Sulfat-Cellulose-Fabrikation — wie sie hauptsächlich in Finnland betrieben wird — das Thallöl einer erschöpfenden Hydrierung mit kolloidem Platin als Katalysator zu unterwerfen. Als besonders gutes Resultat dieses Versuches mag erwähnt werden, daß hierbei aus dem Thallöl große Mengen reiner Stearinsäure erhalten werden konnten.

Weit mehr Schutzkolloid, als bei den ungesättigten Ketonen, Aldehyden und Fetten ist bei der Reduktion von ungesättigten Stoffen erforderlich, deren Doppelbindung katalytisch schwerer reduzierbar ist. So ist es z. B. bei der Reduktion der Keton- zur Alkoholgruppe, von Oximen zu Aminen und endlich von aromatischen und heterozyklischen Stoffen zu den korrespondierenden hydrozyklischen Verbindungen in der Regel zweckmäßig bedeutend mehr Schutzkolloid zuzusetzen, wie bei der Reduktion der eingangs erwähnten Körperklassen. Offenbar ist hier die Neigung kolloide Doppelverbindungen zu bilden, welche, wie schon Fokin sagt, die Träger der Reduktion sind, nicht so ausgeprägt, wie im Fall der ungesättigten Aldehyde und Ketone, wo eine derartige Platinverbindung, nämlich die des Isophorons sogar gefaßt und analysiert werden konnte. Hierdurch hat die Ansicht Wielands[1]), daß die Hydrierung über solche Zwischenkörper verläuft, eine wesentliche Stütze erfahren

$$R = R + PdH_2 \longrightarrow \underset{H}{\underset{|}{R}} - \underset{PdH}{\underset{|}{R}} \longrightarrow \underset{H}{\underset{|}{R}} - \underset{H}{\underset{|}{R}}$$

Von besonderer Wichtigkeit ist die Tatsache geworden, daß sich viele Stoffe, welche solche schwerer reduzierbaren Doppelbindungen enthalten, nur in saurer Lösung bei Gegenwart von starker Essigsäure hydrieren lassen. Wenn diese Regel auch nicht ausnahmslos gilt, da Phenol, Anilin, p-Amidobenzoesäure usw. auch in wässeriger Lösung hydriert werden können, so ist doch die Essigsäure in allen diesen Fällen ein ähnlicher Beschleuniger der Reaktion, wie früher bei der Salzsäure festgestellt wurde. Auch die Temperaturerhöhung wirkt in der Regel stark beschleunigend. Manchmal treten hierbei auch Nebenreaktionen in den Vordergrund, wie bei der Anilinhydrierung, bei der unter Zusatz von Salzsäure die Bildung des Cyclohexylamins und bei Temperaturerhöhung, sowie Konzentrationsvermehrung des Reaktionsproduktes das Dicyclohexylamin in den Vordergrund tritt.

$$3\,C_6H_5NH_2 + 9\,H_2 = C_6H_{11}NH_2 + C_6H_{11}NHC_6H_{11} + NH_3.$$

1) Ber. 1912, **45**, 448.

Das kolloide Platin mit Gummi arabicum als Schutzkolloid ist wohl reversibel in Wasser und selbst in starker Essigsäure, aber unlöslich in Eisessig. Bei der Reduktion von Stoffen, welche sich aus der eisessigsauren Lösung schon durch Zusatz weniger Prozente Wasser ausscheiden, wie dies bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen oder hochmolekularen aromatischen und heterozyklischen Stoffen der Fall ist, ist dies ein Hindernis, das die Herstellung eines eisessiglöslichen Kolloides wünschenswert macht. Zwar haben schon Kelber und Schwarz[1]) die Herstellung eines eisessiglöslichen, kolloiden Platins unter Verwendung eines Schutzkolloides aus hydratisiertem Glutin beschrieben, doch haben die beiden Forscher mit diesem Katalysator lediglich aliphatische Doppelbindungen reduziert, indem sie z. B. das Styrol in das Äthylbenzol überführten. Nachdem frühere Versuche, die gewöhnliche Gelatine als Schutzkolloid bei der Hydrierung aromatischer Stoffe zu verwenden, mißglückt waren[2]) — sie zeigten, daß geringe Schwefelmengen derselben jede Hydrierung des aromatischen und heterozyklischen Kernes unmöglich machten —, gelang es neuerdings durch Anwendung besonders reiner Gelatine, welche von der Firma Stoeß in Ziegelhausen bei Heidelberg zur Verfügung gestellt wurde, ein eisessiglösliches Platinkolloid zu schaffen, mit welchem organische und heterozyklische Stoffe in eisessigsaurer Lösung leicht hydriert werden können. Auf diese Weise konnten Stoffe, welche sich bei der früheren Reduktion unter Verwendung von Gummi arabicum als Schutzkolloid noch resistent zeigten, wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe, z. B. das Pseudocumol, glatt in das Hexahydropseudocumol vom SP. 142° übergeführt werden. Von anderen Reduktionen dieser Art sei noch die Morphinhydrierung hervorgehoben, welche glatt zum Octahydromorphin führte[3]).

Von der Reduktion mit kolloiden Platinmetallen wurde auch von andern Forschern oft Gebrauch gemacht. So haben A. Wohl und B. Mylo[4]) das Azetylendialdehydazetat in Maleïndiazetat umgewandelt, indem sie diesen Körper in neutraler Lösung mit kolloidem Palladium reduzierten. A. v. Baeyer und J. Piccart[5]) haben mit kolloidem Platin in Gegenwart von Gummi arabicum als Schutzkolloid hydrozyklische ungesättigte Ketone, z. B. das Δ 3,4-Methylheptendion-2,6 in das 4-Methylheptandion-2,6 umgewandelt.

Neuerdings hat K. Hess[6]) in mehreren Fällen diese Verfahren verwendet. So führte er die Nikotinsäure in die Hexahydronikotinsäure und die Picolinsäure in die Pipecolinsäure über. Auch wandte er sie bei Alkaloidsynthesen an, so z. B. bei der Synthese des Arecolins.

Auch Meisenheimer[7]) bediente sich jüngst dieses Verfahrens zur Darstellung des Methylpropylphenylhydroxylamins aus der entsprechenden Allylverbindung, als andere Reduktionsmethoden nicht zum Ziele führten.

Eine Abänderung des Verfahrens sichert diesem ein besonders ausgedehntes Anwendungsgebiet sowohl bei den diffizilen Reduktionen leicht zersetzlicher Stoffe, als auch bei sonst schwierig auszuführenden vieler aromatischer Verbindungen.

Während z. B. aromatische Nitroverbindungen glatt zu Anilinen reduziert werden, verhalten sich ungesättigte aliphatische Nitroverbindungen — z. B. die Nitrostyrole anders. α-Nitrostyrol verliert nach Priebs[8]) den Stickstoff

1) Ber. 1912, **45**, 1946. — 2) Ber. 1912, **45**, 3591. — 3) Inang. Diss. J. Reichert, Freiburg i. B. 1921. — 4) Ber. 1912, **45**, 322. — 5) Ann. 1911, **384**, 822. — 6) Ber. 1917, **50**, 386, Ber. 1918, **51**, 806. — 7) Ber. 1919, **52**, 1675. — 8) Ann. 1884, **225**, 319.

als Ammoniak; p-Methoxynitrostyrol oder Methylendioxy-m-nitrostyrol können nur in 2 Phasen — über die Oxime — in die korrespondierenden Phenylaethylamine — nach Rosenmund[1]) — übergeführt werden. Es zeigte sich nun, daß die Reduktion der Nitrostyrole unter Anwendung von Platinmetall als Katalysator so geleitet werden kann, daß man das gewünschte Amin in einem einzigen Reduktionsprozeß erhalten kann, wenn man die katalytische Reduktion in einer alkoholischen Lösung ausführt. Das Nitrostyrol lieferte in saurer alkoholischer Lösung mit kolloidem Platin reduziert, im Gegensatz zu den Angaben von Priebs stickstoffhaltige Reduktionsprodukte, unter denen sich ein wesentlicher Teil als Phenylaethylamin erwies; auch p-Methoxynitrostyrol bezw. Methylendioxynistrostyrol sind auf diese Weise in guter Ausbeute in die entsprechenden Verbindungen des Phenylaethylamins umzuwandeln[2]).

Die Überlegenheit der Platinkatalyse über die übrigen katalytischen Reduktionsverfahren zeigt sich besonders deutlich bei der Umwandlung der Aniline in Cyclohexylamine; die auf fabrikatorischem Wege z. B. in der Badischen Anilin und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein ausgeführte Nickel-Reduktion des Anilins nach Sabatier und Senderens[3]) liefert nur zu etwa 33 % der Theorie Cyclohexylamin — eine Ausbeute, die sich nach W. Ipatiews Modifikation[4]) auf 40 %—50 % unter hohem Druck steigert — während der Rest unter Ammoniak-Abspaltung als Dicyclohexylamin abfällt. Bei den Toluidinen versagt dieses Verfahren schon praktisch vollständig[5]).

Hier versagte aber auch R. Willstätters in vielen Fällen mit Erfolg angewandtes Reduktionsverfahren mit Platin-Mohr als Katalysator, da er nur 10 % Cyclohexylamin erhielt[6]).

Im Gegensatz zu diesen Versuchen gelingt es leicht, das Anilin und seine Homologen in kurzer Zeit quantitativ in die korrespondierenden Cyclohexylamine zu überführen, wenn man die Aniline in saurer Lösung mit kolloidem Platin unter einem Druck von 2—3 Atmosphären und bei einer Temperatur von 30°—60° reduziert[7]).

Trotz der angewandten geringeren Platinmengen hat sich die Aktivität des kolloiden Katalysators bei diesen Versuchen mehr als dreißigmal größer als die des Platinmohrkatalysators erwiesen, was auf die bedeutend größere aktive Oberfläche des kolloiden Platins zurückzuführen ist. Rechnet man sich aus der Größe der im Ultramikroskop meßbaren Ultramikronen die Oberfläche von 1 gr. kolloidem Platin aus, so gelangt man je nach der Herstellungsweise des Katalysators zu einer aktiven Oberfläche von vielen Quadratmetern; auf alle Fälle zu einem Vielfachen der Oberfläche der gleichen Gewichtsmenge des Platinmohrs.

Nach dem geschilderten Verfahren sind bisher sämtliche theoretisch möglichen Hexahydrotoluidine, aber auch zahlreiche Hexahydroxylidine und einige Hexahydro-Pseudocumidine hergestellt worden[8]).

Die Kenntnis der substituierten Cyclohexylamine gab den Anstoß zu einigen Untersuchungen, welche zu einer Erweiterung unserer Erkenntnis auf dem Gebiete der Stereoisomerie der Hexamethylen-Verbindungen führte.

Nach den grundlegenden Arbeiten Adolf von Baeyers über die stereo-

---

1) Ber. 1909, **42**, 4782. — 2) A. Skita, D. R. P. No. 106149 v. 22. 11. 1922. — 3) Compt. rend. 1904, **138**, 1257. — 4) Ber. 1907, **40**, 1281. — 5) loc. cit. — 6) R. Willstätter u. D. Hatt, Ber. 1912, **45**, 1475. — 7) A. Skita u. W. Berendt, Ber. 1919, **52**, 1519. — 8) A. Skita, Ber. 1920, **53**, 1792; Ann. 1920, **427**, 255; Ber. 1923, **56**, 1014.

isomeren Hexahydro-Phtalsäure und anderer hydrierter Benzoldicarbonsäuren konnte die Identifizierung der Cis- und Transmodifikationen bis vor kurzem nur auf chemischem Wege erfolgen; in den genannten Fällen durch eine leichtere Anhydridbildung der Cisform [1]) und in anderen Fällen wie bei den hydrierten Aminosäuren durch die Laktambildung der Cisform [2]) welche bei der Transform nicht eintritt. Bei den mehrfach substituierten Polymethylenen, deren Substituenten miteinander aber nicht reagieren können, blieb eine solche chemische Differenzierung der Cis- von der Transform lange Zeit unmöglich.

Vor einigen Jahren hat nun K. von Auwers [3]) auf eine schärfere Unterscheidungsmöglichkeit auf Grund der physikalischen Eigenschaften solcher Stoffe hingewiesen, indem er die Regel aufstellte, daß die Cisform, deren Substituenten dichter im Molekül gruppiert sind, sich durch eine größere Dichte, den größeren Brechungsindex und die kleinere Molekularrefraktion von der Transform unterscheidet, welch letztere durch ein größeres Molvolumen ausgezeichnet ist. K. von Auwers fand auch zuerst die Gesetzmäßigkeit, daß die mit kolloidem Platin erhaltenen Kohlenwasserstoffe in vielen Fällen die Cisform, die nach Sabatier erhaltenen, die Transform darstellen, im Falle des stereoisomeren Hexahydro-Pseudocumol zum erstenmal deutlich ausgeprägt.

Auch beim Hydrieren der Toluidine mit kolloidem Platin in saurer Lösung waren je 2 isomere Hexahydro-Toluidine erhalten worden, deren Unterscheidung in Cis- und Transmodifikationen nach der Auwersschen Regel möglich war. Als andererseits die Oxime der zugehörigen Ketone der Methylcyclohexanone bei der sauren Reduktion die Cisform und bei der alkalischen die Transform der Hexahydro-Toluidine lieferten, ließ sich der obenerwähnte Auwerssche Satz zu der Gesetzmäßigkeit erweitern, daß in der sauren Reduktion die Bildung von Cis-Verbindungen und in den alkalischen, wie auch in neutralen Medien z. B. bei der Reduktion nach Sabatier und Senderens die Bildung von Transmodifikationen begünstigt wird.

Reduktion

sauer →

H_2C — C (H_2) — $C{=}N \cdot OH$ — CH_2 — C (H_2) — CH_3HC (Ring)

Oxim des 4-Methylcyclohexanons.

NH_2 CH_3 (auf derselben Seite)

cis 1,4 Hexahydro-Toluidin

alkalisch →

NH_2 (oben), CH_3 (unten)

trans 1,4—Hexahydro-Toluidin

Dieser Satz konnte in zahlreichen Fällen auch in anderen Reihen der Cyclohexylamin-Verbindungen seine Bestätigung finden, besonders bei den

1) Ann. 1888, **245**, 128; 1890, **258**, 145; 1892, **269**, 145. — 2) Ber. 1907, **40**, 4167. — 3) Ann. 1919, **420**, 91.

Alkoholen, Aldehyden und Carbonsäuren[1]), aber selbst bei den Kohlenwasserstoffen, deren Herstellung durch das bereits erwähnte Eisessig-reversible Platinkolloid aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht möglich war. Auf diese Weise ergaben beispielsweise die 3 Xylole die noch unbekannten Cisformen der Dimethyl-Cyclohexane, während nach der Sabatierschen Reduktions-Methode diese Kohlenwasserstoffe die 3 Transformen lieferten[2]).

Wenn sich auch noch einzelne unaufgeklärte Widersprüche besonders in der 1,3 Reihe der Hexamethylene zeigen[3]), so kann man jetzt doch sagen, daß die Identifizierung der stereoisomeren Hexamethylene, deren Substituenten nicht miteinander reagieren können, heute möglich ist, und daß damit das von Adolf von Baeyer zuerst behandelte Gebiet eine wesentliche Erweiterung erfahren hat.

Von Arbeiten, welche sich mit der Theorie der Platin-Reduktion beschäftigen, ist zunächst die von R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz[4]) hervorzuheben, welche der Ansicht Ausdruck gibt, daß die katalytische Platinreduktion ohne Gegenwart von Sauerstoff unmöglich sei, und daß wahrscheinlich ein Superoxyd der Wasserstoffüberträger sei, das unter Valenzänderung des Platins die Abgabe des Wasserstoffes vollzieht.

$$\begin{array}{c} H \quad\;\; O \\ \diagdown \;\; \diagup \,| \\ Pt \;\;\; | \\ \diagup \;\; \diagdown \,| \\ H \quad\;\; O \end{array} \longrightarrow H_2 + \begin{array}{c} O \\ \diagup \,| \\ Pt \;\;\; | \\ \diagdown \,| \\ O \end{array}$$

Daß beim Hydrieren unter Verwendung von kolloidem Platin ein Superoxyd nicht Träger der Hydrierung sein kann, hat A. Skita[5]) nachgewiesen, indem eine aus Platinsalzen hergestellte kolloide Metallösung unter völligem Sauerstoffausschluß sowohl ungesättigte aliphatische wie aromatische Verbindungen gleich schnell wie bei Sauerstoff-Zutritt hydrierte.

Daß ein Superoxyd im besonderen kein Träger dieser Platin-Katalyse sein kann, wurde durch Zusatz von Jodkali bei einer Phenolhydrierung erwiesen. Wäre ein Superoxyd Träger der Katalyse gewesen, so hätte es durch Abgabe seines Sauerstoffes vernichtet werden müssen, wodurch die Hydrierung zum Stillstand gekommen wäre. Tatsächlich verlief aber die Phenolhydrierung auch bei Gegenwart von Jodwasserstoff, wenn auch langsamer, so doch bis zur völligen Überführung in den cyclischen Alkohol weiter.

Die oft beobachtete gute Wirkung der Sauerstoffbehandlung bei der Regeneration des Platins erklärt sich vielleicht durch eine Verbrennung der Antikatalysatoren an der Platin-Oberfläche, die wohl auch unterstützt wird von einer Auflockerung unter Vergrößerung der wirksamen Oberfläche des Platins.

Als ältestes Patent, das die Hydrierung mit Platinmetallen zum Gegenstande hat, ist wohl das Verfahren von Day[6]) anzusehen, das die Absättigung von flüssigen Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz oder Platinschwamm behandelt. Zu diesem Zwecke wird z. B. das Äthylen Drucken von über 50 Atm. ausgesetzt.

Die Untersuchungen über kolloide Platinmetalle als Katalysator wurden

1) A. Skita, Ann. 1923, **431**, 1. — 2) A. Skita und A. Schneck, Ber. 1922, **55**, 147. — 3) vgl. A. Skita, Ann. 1923, **431**, 1, ferner K. v. Auwers und B. Ottens, Ber. 1924, **57**, 438. — 4) Ber. 1921, **54**, 113. — 5) A. Skita, Ber. 1922, **55**, 139. — 6) Am. Pat. Nr. 826089, 1906; Seifens.-Ztg. 1913, **40**, 166; Am. Pat. Nr. 1004632, 1911.

zum Teil in dem D. R. P. No. 230724 von A. Skita und C. Paal vom 29. 4. 1909 niedergelegt. Hierbei ist u. a. an dem Beispiel der Reduktion ungesättigter Ketone gezeigt, daß die Herstellung des kolloiden Katalysators und die Reduktion des gelösten Stoffes zweckmäßig in einer einzigen Operation zu vereinigen ist, wobei die Reduktion des Platinsalzes zu kolloidem Metall stattfindet, das dann ohne aus der Wasserstoffatmosphäre zu kommen, also ohne den oxydierenden Einflüssen ausgesetzt zu sein, den Wasserstoff auf den in der gleichen Lösung befindlichen organischen Stoff überträgt. Diese Reaktion ist trotz der geringen Mengen Salzsäure, die von der Reduktion des Palladiumchlorürs oder des Kaliumplatinchlorürs herrührt, nur bei Gegenwart von Schutzkolloiden möglich, welche von Säuren nicht ausgeflockt werden.

Nach dem Verfahren der Vereinigten Werke A. G. Charlottenburg[1]) wird Palladium aus seinen Salzlösungen durch fein verteilte Metalle auf diese, aber auch auf indifferente Stoffe, wie Calciumkarbonat, Kieselgur oder Sägemehl niedergeschlagen und das so erhaltene Produkt als Katalysator verwendet. Auch Metalloxyde und Metallkarbonate in fein verteilter Form sind für diesen Zweck mit Vorteil zu benutzen. Nach den Ausführungen der Patentschrift soll ein Teil Palladium 100 000 Teile Fett bei einem Druck von 2—3 Atm. und einer Temperatur von weit unter 100° hydrieren können.

Eine Verbesserung dieses Verfahrens hat Mannich[2]) dadurch erzielt, daß er die Metalle der Platingruppe als Katalysator in Verbindung mit gereinigter Tierkohle als Wasserstoffüberträger verwendet. Eine Mischung von Tierkohle und Platinschwarz vermag große Mengen Wasserstoff aufzunehmen.

Die Firma H. Schlinck u. Co. A.-G. in Hamburg[3]) hat sich ein kontinuierliches Verfahren zur Härtung der Fette schützen lassen, zu dessen Durchführung die beifolgend abgebildete, zentrifugenartige Schleudertrommel eingeführt ist, in deren Wandungen sich zahlreiche Öffnungen befinden, in welchen die Kontaktsubstanz derartig angeordnet ist, daß sie bei der Rotation der Trommel das Öl unter Überwindung eines Reibungswiderstandes durch das auf Asbest niedergeschlagene Palladium nach außen treten läßt. Hierbei soll sich die Fetthydrierung im allgemeinen bei einer Temperatur von 50—110° vollziehen. Das hydrierte Fett, welches abfließt, wird sodann je nach dem Grade, bis zu welchem die Härtung erfolgen soll, auch mehrmals auf diese Weise behandelt. Im letzteren Fall wird es durch Pumpen in die Trommel zurückgeführt oder in einer Apparatur von mehreren Trommeln regelmäßig fortschreitend behandelt. In vielen Fällen, z. B. beim Sesamöl, ist es nicht erforderlich, daß der eintretende Wasserstoff unter Druck gesetzt wird.

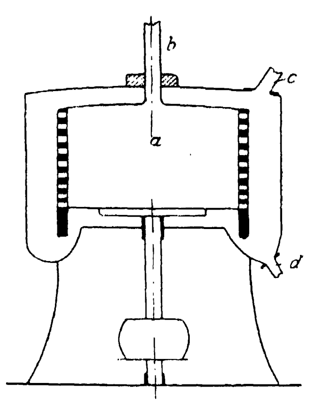


Abb. 47. Zentrifuge zur Fetthärtung mittels Katalysatoren der Platingruppe. (H. Schlinck & Co., A.-G.)

Bei dem Verfahren der namlooze Vennotschap[4]) wird das Palladium

1) D.R.P. Nr. 236488, 1910; Engl. Pat. Nr. 18642, 1911; Chem. Zeitg. 1911, **35**, 522. — 2) C. Mannich u. E. Thiele, Pharm. Ges. 1916, **26**, 36; Chem. Centralbl. 1916, I, 812; Seifens.-Ztg. 1914, **41**, 1174. — 3) D.R.P. Nr. 252023 vom 31. 1. 1911. — 4) Ant. Jürgens vereinigte Margarine-Fabriken D. R. P. Nr. 272340, 1912; Chem. Centralbl. 1914, I, 1385.

in zusammenhängender metallischer Form, z. B. als Schnitzel oder als zusammenhängender Überzug auf Körpern aus anderen Stoffen verwendet.

i) Altern, Ermüdung und Vergiftung von Katalysatoren.

Von Dr. M. Hartmann.

Die Wirkungskraft der Katalysatoren ist zeitlich nicht unbegrenzt. Im allgemeinen nimmt sie langsam aber stetig ab. Man bezeichnet diese Erscheinung als „Altern", wenn die Wirkungskraft bereits beim Aufbewahren der Katalysatoren nach gewisser Zeit nachläßt, als „Ermüdung", wenn dies erst während der eigentlichen katalytischen Reaktion aber unbeeinflußt durch Nebenreaktionen eintritt, oder aber schließlich als „Vergiftung", wenn die Verminderung der Wirkungskraft nachweislich durch die Anwesenheit dritter Körper, welche mit der eigentlichen Reaktion nichts zu tun haben, herbeigeführt wird.

J. v. Bertalan[1]) fand, daß ein Metallkatalysator, der im frisch reduzierten Zustand sehr gut wirkte, die katalytische Fähigkeit schon beim bloßen Aufbewahren einbüßte. Diese Erscheinung, das Altern der Katalysatoren, dürfte im allgemeinen darauf zurückzuführen sein, daß dieselben beim Aufbewahren mit den sie umgebenden Stoffen, d. h. mit der Luft und den darin enthaltenen Gasen, bereits in Reaktion treten. Die Luft enthält stets gewisse, gar nicht unbeträchtliche Mengen mehr oder minder reaktionsfähiger Gase, die durch Vermittlung eines Katalysators, z. B. mit dem Sauerstoff der Luft reagieren können und dadurch das Altern des Katalysators herbeiführen. Auch enthält die Luft stets beträchtliche Mengen Feuchtigkeit, welche imstande ist, mit anderen ungesättigten, in der Luft enthaltenen Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffen u. dergl. mit Hilfe der Katalysatoren zu reagieren. Andererseits ist es auch möglich, daß allein schon durch die Luftfeuchtigkeit der Katalysator umgesetzt und, wenn auch nur an der Oberfläche, in Verbindungen (Oxyde, Hydroxyde) übergeht, welche keine Übertragungskraft besitzen. Schließlich enthält die Luft auch indifferente Körper, Staubteilchen u. dergl., die sich auf dem Katalysator niederschlagen und ihn dadurch in seiner Wirkungskraft beeinträchtigen können. Mulder[2]), dem der hemmende Einfluß der Luft auf den Leinöltrockenprozeß wohl bekannt war, der ihn aber nicht zu erklären vermochte, bezeichnet alle diese Erscheinungen als „besondere atmosphärische Zustände".

Auf Grund dieser Überlegungen hat man verschiedene Arten der Aufbewahrung der Katalysatoren unter Luftabschluß vorgeschlagen, zum Teil sogar auf diesen Gegenstand bezügliche Patente genommen. So wird der zum Zwecke der Fetthärtung nach dem Normann-Verfahren hergestellte Katalysator unter Kohlendioxyd aufbewahrt[3]), da die Kohlensäure als indifferentes Gas selbst nicht mit dem Katalysator in Reaktion tritt, bzw. imstande ist, letzteren vor den Einflüssen der Luft zu schützen und dadurch ein unbegrenzt langes Aufbewahren desselben ermöglicht, ohne daß seine Aktivität verloren geht oder auch nur abnimmt. Da diese Art der Aufbewahrung etwas umständlich ist, so wird infolgedessen der gleiche Zweck nach dem Wilbuschewitschschen Patent[4]) dadurch zu erreichen versucht, daß der

---

1) Bertalan, Chem. Ztg. 1916, **40**, 930. — 2) Mulder, Chemie der austrocknenden Öle. Verl. Jul. Springer, Berlin 1867. — 3) Vgl. Inaug.-Diss. Svanoe, Karlsruhe 1905, und ds. Hdb. S. 218. — 4) D. R. P. Nr. 286789, vgl. Inaug.-Diss. Svanoe l. c.

frisch hergestellte Katalysator sofort mit Öl verrieben und in dieser Ölemulsion aufbewahrt wird. Das den Katalysator umgebende Öl schützt ihn vor dem Einfluß der Luft und verhindert somit das Altern. Immerhin ist es bei dieser Aufbewahrungsart nicht ausgeschlossen, daß der Katalysator bereits mit verschiedenen, in dem betreffenden Öl enthaltenen, ungesättigten Verbindungen in Reaktion tritt. Man muß sich zu diesem Zweck daher stets eines möglichst „neutralen, gesättigten" Öles bedienen. Nach einem neuen Patent der Bremen-Besigheimer Ölfabriken in Bremen [1]) soll auch das Anreiben des in pyrophorischer Form auf einem pulverförmigen, anorganischen Träger niedergeschlagenen Katalysators mit dem Öl in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre vorgenommen werden.

Ubbelohde und Svanoe [2]) haben übrigens festgestellt, daß die auf Kieselgur niedergeschlagenen Katalysatoren erheblich haltbarer sind, als der aus reinem Nickel bestehende. Letzterer hatte durch das Lagern seine dunkelbraune Färbung verloren und eine hellbraune angenommen, doch ließen sich mikroskopisch keine Unterschiede nachweisen. Worauf diese verschiedene Schnelligkeit des Alterns beruht, ist schwer festzustellen; es ist möglich, daß die bei der Herstellung benutzten Temperaturen oder auch die verschiedenen Feinheitsgrade der Verteilung einen Einfluß darauf haben.

Die „Ermüdung" der Katalysatoren findet statt, während sie die beabsichtigte Tätigkeit, d. h. in diesem Falle also die Übertragung von Wasserstoff an die ungesättigten Verbindungen ausüben. Um aber eine solche Tätigkeit ausüben zu können, müssen sie entweder einen vorher zugeführten Energieinhalt besitzen, der durch die Ausübung der katalytischen Tätigkeit Arbeit leistet und daher allmählich verbraucht wird, oder aber es müssen bei der Reaktion in den Katalysatoren irgendwelche, sei es innere Strukturänderungen, sei es äußere Umsetzungen, stattfinden, welche das Nachlassen der Wirkungskraft bedingen. Die Übertragung von Wasserstoff ist stets eine Leistung von Arbeit, die nur aufgebracht werden kann durch aufgespeicherte Energie, physikalische oder chemische Veränderungen innerhalb des Katalysators. Eine Ermüdung der Katalysatoren bei Vollbringung dieser Arbeitsleistung ist daher ein sehr natürlicher Vorgang. Ubbelohde und Svanoe [3]) nehmen daher bezüglich der Abnahme der Wirkung der Katalysatoren einerseits einen „Tätigkeitsfaktor" an, der sich auf das Quantum des übertragenen Wasserstoffs bezieht, andererseits rechnen sie auch mit einem „Zeitfaktor", welcher der Dauer der Arbeitsleistung entspricht.

Die Abnahme der katalytischen Wirkungskraft kann schließlich aber noch darauf beruhen, daß bei Ausübung der eigentlichen Übertragung Stoffe zugegen sind, die infolge irgendwelcher Umstände — z. B. infolge ihrer eigenen stark ungesättigten Natur — mit dem Katalysator reagieren und ihn dadurch an der Übertragung des Wasserstoffs an das Öl hindern. Man spricht in diesem Falle von „Vergiftung" der Katalysatoren.

Eine derartige Vergiftungserscheinung ist die allbekannte Tatsache, daß das Platin bei der Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren durch Arsenverbindungen vollkommen unwirksam gemacht werden kann. Arsenverbindungen wirken vergiftend auf Metallkatalysatoren; vielleicht hat das

---

1) D. R. P. Nr. 312427, Zusatz zu D. R. P. Nr. 286789; ref. Chem. Umschau 1919, **26**, 110. — 2) Ubbelohde u. Svanoe, l. c. vgl. auch S. 221 ds. Hdbs. — 3) Ubbelohde u. Svanoe, l. c. vgl. auch S. 223 ds. Hdbs.

seinen Grund darin, daß jene unter Umständen imstande sind, mit den Metallen Verbindungen nach Art der Amalgame einzugehen. Man bezeichnet heute diese hier „Katalysatorgifte" genannten Stoffe meistens als „negative Katalysatoren". Fast alle Fälle von sogenannter „negativer Katalyse", bei welchen die Geschwindigkeit einer Reaktion durch Zusatz eines Stoffes nicht erhöht, sondern vermindert wird, sind nur auf Beseitigung, Zerstörung, Verminderung, Veränderung oder Inaktivierung eines bereits vorhandenen „positiven Katalysators" d. h. beschleunigenden zurückzuführen. Statt „negativer Katalysator" sind auch die Bezeichnungen „Antikatalysator" oder „Parakatalysator" im Gebrauch.

Nach Maxted[1]) kann das Wesen der Katalysator-Vergiftung darin bestehen, daß die notwendige Berührung zwischen dem Katalysator und dem Öl-Wasserstoffgemisch verhindert wird. Gase, die den Katalysator umgeben, können auf diese Weise störend wirken. Andererseits, meint Maxted, kann man die Vergiftung aber auch als eine Absättigung der Nebenvalenzen des Katalysators durch das betreffende Katalysatorgift auffassen. Letztere können die Okklusion des Wasserstoffes verhindern. Nach Thomas[2]) ist die Vergiftung durch Gase um so stärker, je größer die Absorptionskraft des Metalls gegenüber dem Gift ist und je größer die Beständigkeit des absorbierten giftigen Gasfilms auf seiner Oberfläche ist.

Die beim Fetthärtungsprozeß auftretenden Katalysatorgifte können einerseits in dem benutzten Wasserstoff enthalten sein, andererseits aber in dem zu härtenden Öl. Der Wasserstoff enthält je nach seiner Gewinnungsart und nach der Methode und Intensität der stattgefundenen Reinigung schädliche Stoffe für die Katalysatoren in mehr oder minder großer Menge. Der reinste Wasserstoff ist der auf elektrolytischem Wege dargestellte[3]), aber er ist auch gleichzeitig der teuerste, wenn nicht besondere Umstände zu seiner Verbilligung beitragen, wie es z. B. dann der Fall ist, wenn er als Nebenprodukt bei der Ätzkali- oder Chlorfabrikation durch Elektrolyse von Steinsalz bzw. Kochsalz gewonnen wird, oder wenn genügend billige Wasserkräfte zur Verfügung stehen, um ihn durch Elektrolyse des Wassers erhalten zu können. Auf diese Weise dargestellter Wasserstoff braucht nur durch Trocknen von dem mitgerissenen Wasserdampf befreit zu werden, um direkt als Reduktionsmittel beim Härtungsprozeß verwendet werden zu können. Bis heute sind die wenigsten Fabriken in der Lage, genügend billigen Elektrolytwasserstoff zur Verfügung zu haben und sind infolgedessen darauf angewiesen, mit Wasserstoff arbeiten zu müssen, welcher auf andere Weise, sei es aus Hochofengasen, aus Wassergas oder dergl., gewonnen worden ist. Derartiger Wasserstoff enthält aber einerseits stets mitgerissene Staubteilchen, die den Katalysator oberflächlich bedecken und in seiner Wirkungskraft herabzusetzen vermögen, andererseits aber auch die verschiedensten schädlichen Gase in mehr oder minder großer Menge; so enthält Wasserstoff, welcher nach Linde-Frank-Caro aus Wassergas oder nach dem Eisenkontaktverfahren von Messerschmidt (Carl Francke, Bremen) oder nach dem Bamag-Schachtverfahren der Berlin-Anhaltinischen Maschinenfabrik A.-G. gewonnen ist, stets Kohlenoxyd. Dieses Gas wirkt auf viele Katalysatoren im höchsten Grade schädlich, so z. B. bei dem Wilbuschewitsch-Katalysator[4]). Bei

---

1) Zeitschr. f. Fett- u. Ölind. 1923, **43**, 116. — 2) Zeitschr. f. Fett- u. Ölind. 1923, **43**, 203. — 3) Vgl. ds. Hdb. S. 301 ff. — 4) Nach einer Privatmitteilung.

Benutzung hoher Temperaturen beim Härtungsprozeß soll sich die schädigende Wirkung des Kohlenoxyds mildern lassen. Die Giftwirkung dieses Gases ist mehrfach festgestellt und bestätigt worden. Maxted[1]) teilt mit, daß das Kohlenoxyd verlangsamend auf den Härtungsprozeß wirke, und zwar sei die Wirkung bei den ersten Spuren am stärksten. Walter[2]) hat dagegen die Beobachtung gemacht, daß das Kohlenoxyd die Wirkung der Kontaktmasse im allgemeinen nicht schädigt; nach Mitteilungen aus der Praxis scheint dieses aber doch der Fall zu sein und Walter sich im Irrtum zu befinden. Wenn Sauerstoff in geringer Menge in dem Wasserstoff enthalten ist, so hat man bisher noch keine nachteilige Wirkung feststellen können, ebensowenig bei Gegenwart von Stickstoff. In mehr oder minder hohem Maße schädigend wirken dagegen die vielfach im Wasserstoff — wenn aus Wassergas oder Hochofengas gewonnen — enthaltenen Kohlenwasserstoffe und besonders alle schwefelhaltigen Gase, außerdem Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Blausäure, Chloroform, Azeton u. a. m.

Man hat versucht, statt mit reinem Wasserstoff die Härtung mit Wassergas durchzuführen. Das ist aber aus mehreren Gründen unpraktisch und unökonomisch, denn bei Benutzung von Wassergas sind

1. die gehärteten Fette meistens nur zu technischen, aber nicht mehr zu Genußzwecken verwendbar,

2. wächst mit steigender Verdünnung des Wasserstoffes die notwendige Zeitdauer des Prozesses, da beim Hindurchtreten des Wasserstoffs durch das Öl — gleichgültig, ob es sich um reinen Wasserstoff oder Wassergas handelt — immer nur ein geringer Teil des Wasserstoffs absorbiert wird, infolgedessen bei mehrmaligem Durchleiten das Wassergas immer wasserstoffärmer wird,

3. aber kann der Hydrierungsprozeß mit wasserstoffhaltigen Gasen niemals so weit getrieben werden wie mit reinem Wasserstoff und

4. läuft man stets Gefahr, die Kontaktwirkung des Katalysators herabzumindern oder gar aufzuheben.

In weit höherem Maße als in dem benutzten Wasserstoff befinden sich aber die Katalysatorgifte in dem verwendeten Öl selbst. Zunächst kann schon die in fast allen technischen Ölen enthaltene Feuchtigkeit schädigend auf den Katalysator wirken, noch viel mehr aber ist das der Fall, wenn die Öle vom Raffinationsprozeß her Reste von freien Alkalien oder Mineralsäuren enthalten. Letztere sollen besonders stark vergiftend auf die Edelmetalle[3]) wirken.

Eine der Härtung vorangehende Reinigung der Öle mit Fullererde unter Erwärmen vermag viele Katalysatorgifte zu entfernen.

Wenn nicht gerade vergiftend, so doch zum mindesten sehr störend wirken die fast in jedem Öl kolloidal gelösten Schleimstoffe[4]), die daher tunlichst durch Raffination vor dem Härtungsprozeß zu entfernen sind.

Ausführliche Untersuchungen über Katalysatorgifte stammen von Ueno[5]). Wenn er als a die Jodzahl des ursprünglichen Fettes, als b die des raffinierten vor Beginn der Härtung und als c die des gehärteten Fettes bezeichnet,

1) Maxted, Chem. News **116**, 73; Ztschr. f. angew. Chem. 1918, **31**, II, 400; ref. Chem. Umschau 1919, **26**, 30. — 2) Walter, Seifens.-Ztg. 1913, **40**, 5. — 3) Vgl. D. R. P. Nr. 236488 v. 6. August 1910. — 4) Nach einer Privatmitteilung. — 5) Ueno, Chem. Umschau 1919, **26**, 58, 1921, **28**, 252.

so soll der Quotient $\frac{c-b}{a}$, die „Ratiozahl der Hydrogenisation", ein Maßstab für die Beeinflussung der nickelkatalytischen Fetthärtung durch verschiedene Körper sein.

Stark negativ katalytische Eigenschaften stellte Ueno fest bei Kupferoxydhydrat, Borsäure, arseniger Säure, Salzsäure und Ätzkali; außerdem aber sollen Oxysäuren, wie Milch-, Oxal- und Oxystearinsäure hemmend wirken, weniger stark aber doch merkbar wirken Eiweißkörper, Gelatine, Kohlehydrate, Glyzerin, Lezithin, Squalen. Als starke Katalysatorgifte sind die Alkaloide anzusehen, wie Morphin und Strychnin, außerdem Cyankalium, Amygdalin und die flüssigen und gasförmigen Produkte der trockenen Destillation des Heringstranes.

Später gibt Ueno an, Borsäure verhalte sich indifferent, während Phosphor, die Cyanide, S, Se, Te und die Halogene, Katalysatorgifte, die Alkali-, Erdalkalimetalle, Al, Be, Fe in größeren Mengen negative Katalysatoren seien. Mn, Cr, Co, Sn, Ti, U, Th, Au, Pt, Ir, Os, Vd sollen indifferent sein.

Itsu Kita und Tetsuro Mazume[1]), die Untersuchungen über Katalysatorvergiftungen anstellten, bestätigen, daß Kohlenoxyd, Schwefel und die Halogene vergiftend wirken, daß aber andererseits Aluminiumoxyd in verschiedener Form sehr fördernd wirken kann, wenn es bis zu bestimmten Prozentsätzen zugesetzt wird. Magnesiumphosphat in kleinen Mengen zugesetzt, wirkt ebenfalls fördernd, in größeren Mengen aber störend wie Aluminiumoxyd. Calciumborat und -phosphat verhalten sich ähnlich. Ein Zusatz von Stearinsäure bis zu 10 % soll die Hydrierung stark fördern.

Paal[2]) fand, daß sowohl Blausäure als auch Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff vergiftend auf Katalysatoren wirken. Kelber[3]) prüfte diesen Befund Paals nach und fand ihn bestätigt. Er glaubt die Giftwirkung auf chemische Reaktionen zurückführen zu müssen; so wies er bei Einwirkung von Blausäure die Entstehung von Ammoniak nach, nach dessen Entfernung der Katalysator wieder wirksam wurde. Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff bildet sich ein im höchsten Grade katalytisch negativ wirkendes Nickelsulfid.

Maxted[4]) teilt mit, daß Palladiumschwarz durch Absorption von Schwefelwasserstoff jedes Aufnahmevermögen für Wasserstoff verliert. Im Vacuum wird zwar die gleiche, aber fast ausschließlich aus Wasserstoff bestehende Gasmenge wieder abgegeben. Der zurückbleibende Schwefel setzt das Wasserstoff-Aufnahmevermögen herab.

Die vergiftende Wirkung von Schwefel in Sulfiden und Chlor wies auch Ellis[5]) nach. P. Schuck[6]) versuchte nach eigenem Verfahren ein Maisöl zu härten, dessen Verunreinigungen den Katalysator aber vollständig unwirksam machten.

Jedenfalls ist es unter allen Umständen, sowohl aus praktischen als auch aus ökonomischen Gründen empfehlenswert, zur Härtung nur raffinierte Öle und möglichst reinen Wasserstoff zu verwenden. Die durch die Raffinationsprozesse verursachten Mehrkosten dürften durch die Schnelligkeit der Här-

---

1) Jour. soc. chem. ind. 1923, **42**, 728. Ztschr. f. ang. Ch. 1923, **36**, 389. — 2) Paal, Ber. 1911, **44**, 1013; Paal u. Karl, ebenda 1913, **46**, 3069; Paal u. Windisch, ebenda 1913, **46**, 4010. — 3) Kelber, Ber. 1916, **49**, 1868. — 4) Trans. chem. soc. 1919, **115**, 1050. — 5) Ellis, Seifens.-Ztg. 1913, **40**, 196. — 6) P. Schuck, Amer. Pat. Nr. 1260072, ref. Chem. Umschau 1919, **26**, 30.

tung und die Sicherheit des Betriebes reichlich aufgewogen werden. Ellis u. Wells[1]) empfehlen besonders bei Ölen, welche mit Ätznatron oder Soda gereinigt worden sind, vor der Härtung Mischen und Erhitzen mit frischgefälltem Kupferhydroxyd, wodurch die für die Katalysatoren schädlichen Stoffe entfernt werden sollen. Bei Leber-, Menhaden- und Heringstran soll diese Reinigungsmethode gute Erfolge gezeitigt haben, bei Haifischtran dagegen nicht. Dieselben Forscher teilen mit, daß unwirksam gewordene Katalysatoren sich in vielen Fällen noch zum Reinigen der Öle eignen.

Sehr verschieden ist die Wirkung der Metalle auf die Katalysatoren. Zwar kommen die Metalle nicht als Verunreinigungen des Öles oder Wasserstoffs in Betracht, aber sie können doch in den Härtungsbetrieb gelangen, sei es durch Benutzung metallischer Härtungsapparate, oder durch Metallschlangen zum Erhitzen des Hydriergutes durch Dampf, aber auch als Rührer u. dergl. So können sich beim Benutzen von kupfernen Dampfschlangen in geringer Menge Kupfersalze bilden, die unter Umständen schädigend wirken können. Ueno erwähnt Kupferoxydhydrat als stark negativen Katalysator; auch Eisen, Zink, Blei und Quecksilber sollen hemmend wirken. Die Beobachtungen über die hemmenden bzw. fördernden Wirkungen der Metalle sind ebenso oft widersprechend, wie sie zahlreich sind. So fand Paal[2]), daß auf Palladiumkatalysatoren nur Magnesium, Nickel und Kobalt ohne Einfluß sind, alle anderen Metalle aber, wie Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink, Silber, Zinn, Blei u. a. m. die katalytische Kraft des Palladiums herabmindern. Letzteres ist der Fall, sowohl wenn sie als reine Metalle, als auch wenn sie in Form ihrer Oxyde, Hydroxyde oder Karbonate vorliegen. Magnesium soll andererseits in Form des Oxyds beschleunigend wirken. Ähnlich wie Palladium wird Platin durch die Metalle beeinflußt.

Es ist auffallend, daß manche Metalle für den einen katalytischen Prozeß stark hemmende, für den anderen dagegen fördernde Wirkung zeigen; so beeinflußt z. B. das Blei bei der Fetthärtung Nickel und Edelmetallkatalysatoren reaktionshindernd, während es beim Trockenprozeß des Leinöls geradezu als Sikkativ[3]) benutzt wird.

Pb, Hg, S, As, Zn vermögen z. B. fast genau in bestimmtem Verhältnis zu ihrer Menge stehende Mengen von Platin-Katalysatoren zu vergiften. Die dieses Verhältnis übersteigende Menge von Platin funktioniert aber normal weiter als Katalysator, so daß man danach annehmen kann, daß die ursprüngliche Reaktionsgeschwindigkeit direkt von der Menge des Katalysators abhängig ist. Ulzer[4]) macht darauf aufmerksam, daß Fettlösungsmittel, die den Katalysatoren unter Umständen von der Reinigung oder Regenerierung anhaften, sehr stark reaktionshindernd wirken und die Kraft des Katalysators herabsetzen können.

Wie ist nun aber die Wirkung der Katalysatorgifte zu erklären? Um diese Frage beantworten zu können, muß man zunächst feststellen, worauf die Wirkung der Katalysatoren überhaupt, d. h. der positiven Katalysatoren beruht; dann erst wird man daraus auf die Wirkungsweise der negativen Katalysatoren, der Katalysatorgifte, schließen können.

Man hat die katalytische Wirkung der Metalle beim Fetthärtungsprozeß

---

1) Wells, Seifens.-Ztg. 1906, **43**, 1026, ref. Chem. Umschau 1917, **24**, 25. — 2) Paal, l. c. — 3) Livache, Compt. rend. 1883, **96**, 260 (vgl. ds. Hdb. S. 8). — 4) Öl- u. Fettind. 1920, S. 367.

analog den Anschauungen von Engler und Weißberg[1]) über die Autoxykatalyse zu erklären versucht. Wie danach die Metalle die Fähigkeit haben, sich mit Sauerstoff zu verbinden und labile Peroxyde zu bilden, welche unter Abgabe eines Teiles ihres Sauerstoffs an den Akzeptor in stabile Oxyde übergehen, so hat man auch in diesem Falle geglaubt, die Metalle vermöchten den Wasserstoff zu übertragen. Die wirksamsten Metalle beim Leinöltrockenprozeß wie Mangan, Blei und Kobalt sind tatsächlich, wie Fahrion[2]) gezeigt hat, imstande, Peroxyde zu bilden. Es fragt sich nun aber, ob auch die beim katalytischen Reduktionsprozeß wirksamen Metalle, Kupfer, Nickel, Palladium, Platin usw., entsprechende labile Wasserstoffverbindungen zu bilden vermögen, welche ihrerseits den Wasserstoff an die zu reduzierenden Körper abgeben können. Fokin[3]), der sowohl den Prozeß der katalytischen Reduktion, als auch den der Oxydation untersucht hat, tritt für eine vollkommene Analogie beider Prozesse ein. Danach würde also bei katalytischer Hydrierung der Wasserstoff in der Art übertragen, daß die Katalysatormetalle labile Hydride bilden, welche den aufgenommenen Wasserstoff an den Akzeptor ganz oder teilweise wieder abgeben. Die Existenz solcher Hydride ist aber bis heute nur beim Palladium und Kobalt nachgewiesen worden. Entsprechend seiner sich als irrtümlich erwiesenen Ansicht über die katalytische Oxydation glaubte Fokin anfangs, diese Hydride gäben den Wasserstoff in atomarer Form an den Akzeptor ab; später aber schreibt er die Reduktionswirkung okkludiertem Wasserstoff zu, welcher sich in einer Art physikalischer Kompression befindet. Eine Stütze dieser Ansicht glaubt er darin gefunden zu haben, daß komprimierter Wasserstoff unter Druck sich leichter an ungesättigte Verbindungen anlagert, als unter Atmosphärendruck.

Wieland[4]) hält es für ausgeschlossen, daß sich der Wasserstoff in atomarer Form an den Akzeptor anlagert, weil alle Hydrierungsprozesse durch Temperaturänderung umkehrbar sind. Vielmehr glaubt er, daß z. B. der Vorgang beim Palladiumhydrür nach folgendem Schema verläuft.

$$-R{=}R- \; + PdH_2 \longleftrightarrow \underset{\textstyle H}{-R}-\underset{\textstyle PdH}{R}- \longleftrightarrow \underset{\textstyle H}{-R}-\underset{\textstyle H}{R}- \; + Pd$$

Die Formel PdH_2 des Palladiumhydrürs ist aber keineswegs sicher und Wieland hält es daher für möglich, daß sich darin eine geringe Menge chemisch gebundenen mit einer größeren Menge gelösten Wasserstoffs im Gleichgewicht befindet. Es fragt sich nun also, ob die Katalysatormetalle den Wasserstoff wirklich chemisch binden, ob sie ihn nur lösen oder okkludieren, oder ob beide Vorgänge nebeneinander stattfinden. Fokin glaubt beim Nickel festgestellt zu haben, daß es imstande ist, Wasserstoff zu absorbieren, während Ipatiew[5]) dieses und die intermediäre Bildung von Hydriden bestreitet, da Nickel auch unter hohem Druck keinen Wasserstoff absorbiert. Ipatiew glaubt vielmehr an eine intermediäre Bildung von Wasser, welches sich in statu nascendi mit dem Metall zu Oxyd und Wasserstoff

---

1) Engler-Weißberg, Krit. Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Verl. Vieweg 1904 (vgl. auch ds. Hdb. S. 32ff.). — 2) Fahrion, Chem. Ztg. 1904, **28**, 1199. — 3) Fokin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 419, 855; **39**, 607; **40**, 276. Chem. Zentralbl. 1906, II, 759; 1907, I, 324; II, 1324; 1908, 1995. Ztschr. f. Elektrochem. 1906, **12**, 749. Ztschr. f. angew. Chem. 1909, **22**, 1451 u. 1492. — 4) Wieland, Ber. 1912, **45**, 484. — 5) Ipatiew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1; Chem. Zentralbl. 1908, II, 482.

umsetzt und letzterer dann, gewissermaßen aktiviert, hydrierend wirkt. Das Okklusionsvermögen des Nickels für Wasserstoff ist noch untersucht worden von Sieverts[1]) u. a. m. Die Forscher kommen aber zu außerordentlich verschiedenen Resultaten (vgl. S. 224). Die Ansicht Ipatiews halten Meigen und Bartels[2]) für sehr unwahrscheinlich, weil der ununterbrochen durchströmende Wasserstoff etwa gebildetes Wasser sofort mitreißen und entführen würde. Erdmann[3]) vertritt ebenfalls den Standpunkt, daß sich bei der Hydrierung mit Nickel intermediär Nickelhydrür bildet, welches den Wasserstoff auf das Fett überträgt.

Es ist häufig betont worden, daß die Katalysatoren umso stärker wirken, je größer ihre Oberfläche ist. Aus diesem Grunde schlagen Normann und Wilbuschewitsch das Nickel auf Kieselgur, Erdmann dagegen auf Bimstein nieder, während Paal und Skita vorschlagen, die Edelmetallkatalysatoren in Form der größtmöglichen Oberfläche, d. h. in kolloidaler Lösung zu verwenden.

Hat doch allein schon ein Würfel von 1 cm Seitenlänge bei colloider Zerteilung in Teilchen von 0,1—0,01 μ eine gesamte Oberfläche von 60—600 qm statt 6 qcm vorher. Die katalysatorische Wirkung der Colloide dürfte in der Hauptsache als Oberflächenwirkung aufzufassen sein. Ähnlich wie z. B. die Colloide entfärbend wirken können, also auf sich den Farbstoff eines Gemisches festzuhalten vermögen, in ähnlicher Weise ist auch ihre Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff zu verstehen.

Entsprechend der Verwendung von Metallseifen beim Leinöltrockenprozeß wollen H. und O. Hausamann[4]) auch bei der Fetthärtung Metallseifen benutzen, z. B. wollen sie Leinöl unter Zusatz von leinölsaurem Nickel der Hydrierung unterziehen. Die Ausführung dieses Vorschlages verbietet sich dort von selbst, wo die gehärteten Fette zu Speisezwecken Verwendung finden sollen und durch den nicht unbeträchtlichen Metallgehalt schädlich wirken würden; oxydierte Fette werden bis heute nicht zur Speisefettfabrikation gebraucht und für die bestehenden Verwendungszwecke hat sich bisher ein Metallgehalt noch nicht als schädlich erwiesen.

Aus einer Anzahl von Untersuchungen geht hervor, daß der angeblich chemisch indifferente, nur zur Oberflächenvergrößerung dienende Träger doch einen gewissen, oft fördernden Einfluß auf die Reaktion auszuüben scheint. Bereits Sabatier und Senderens wiesen darauf hin, daß bei Anwendung eines Katalysatorträgers die Hydrierung in manchen Fällen rascher und vollständiger vor sich gehe, und Normann[5]) machte darauf aufmerksam, daß Clemens Winckler schon 1878 Kieselgur als Katalysator empfohlen hat „zur Herbeiführung von chemischen Vereinigungen, Spaltungen und Umsetzungen". Die Angabe, daß ein Zusatz von Magnesiumoxyd in manchen Fällen reaktionsfördernd wirke, ist vielleicht ebenfalls auf eine Vergrößerung der Oberfläche zurückzuführen.

Läßt sich nun aber die Übertragungstheorie mit den Erscheinungen des Alterns, der Ermüdung und Vergiftung in Einklang bringen? Wenn das Altern beim bloßen Aufbewahren darauf beruht, wie eingangs gesagt worden

1) Sieverts, Ztschr. f. phys. Chem. 1907, **60**, 169; Altmayr, Ber. 1908, **41**, 3026; Sieverts u. Hagenacker, Ber. 1909, **42**, 338. — 2) Meigen u. Bartels, Journ. f. prakt. Chem. 1914, **89**, 290. — 3) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 1915, **91**, 469. — 4) H. u. O. Hausamann, D. R. P. Anm. H. 56171, Kl. 120, v. 5. Dez. 1911. — 5) Normann, Seifens.-Ztg. 1915, **42**, 460.

ist, daß der Katalysator bereits mit der ihn umgebenden Luft Reaktionen vermittelt und er dabei, wenn auch nur oberflächlich, chemisch verändert wird, sodaß infolgedessen an seiner Oberfläche Verbindungen entstehen, welche nicht mehr imstande sind, sich mit Wasserstoff zu verbinden, bzw. ihn zu okkludieren, so befände sich die Übertragungstheorie mit dieser Erscheinung vollkommen im Einklang. Allerdings ist es bis heute noch nicht nachgewiesen, daß tatsächlich diese Umsetzungen bereits beim Aufbewahren stattfinden. Außerdem aber bliebe festzustellen, ob das Altern auch eintritt, wenn man die Katalysatoren in evakuierten Gefäßen aufbewahren würde. Ubbelohde u. Svanoe (vgl. S. 221) geben an, daß der Reinnickelkatalysator beim Aufbewahren seine Farbe verändert hatte; vielleicht ist diese Erscheinung auf die Bildung irgendwelcher Nickelverbindungen (Oxyde, Oxydhydrate) zurückzuführen und würde somit eine Bestätigung obiger Ansicht darstellen.

Um festzustellen, ob während des eigentlichen Härtungsprozesses Umsetzungen der Katalysatoren mit den Fetten stattfinden, hat man wiederholt gebrauchte Katalysatoren analysiert. So berichtet Klimont[1]), daß die Analysen der Nickeloxyd- und Nickelsalzkatalysatoren nach Gebrauch die ziemlich übereinstimmende Zusammensetzung von etwa 91 Proz. eines sauerstoffarmen Nickeloxyds von der Formel Ni_2O, etwa 7 Proz. Nickelseife und 2 Proz. Wasser ergaben. Diese Angaben bezeichnet Ulzer[2]) als unzutreffend auf Grund seiner auf folgende Weise ausgeführten Analysen.

1. Eine gewogene Menge Substanz wurde im Korleiskolben unter Durchsaugen eines Luftstromes in verdünnter Schwefelsäure gelöst; die Gase wurden durch Trockenröhren und hierauf durch ein Verbrennungsrohr geleitet und passierten schließlich ein gewogenes Chlorkalziumrohr und einen Kaliapparat. Man erhält so den Wasserstoff, welcher als solcher, sowie eventuell in Form von Kohlenwasserstoffen entwickelt wird, die aus Karbiden entstehen können. Wie nämlich Erdmann erwähnt und wie auch Ulzers Versuche bestätigt haben, liefert der Katalysator beim Erwärmen mit Säuren keinen reinen Wasserstoff, sondern auch charakteristisch riechende Stoffe anderer Art. Dabei zeigt sich ein Unterschied, je nachdem Nickelkarbonat oder Nickeloxyd verwendet worden ist. Im ersteren Falle zeigt sich ein deutlicher Fettsäuregeruch, im zweiten ein Geruch, der demjenigen gleicht, welcher beim Auflösen technischen Eisens in Säure auftritt. Seltsamerweise liefert die Analyse nur im ersten Falle wägbare Mengen von Kohlenstoff, welcher von flüchtigen Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen herrührt. Diese Erscheinung ist vorläufig nicht sicher zu deuten. — Die im Korleiskolben verbliebene Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten durch ein gewogenes Filter filtriert, der Rückstand getrocknet und gewogen. Er besteht hauptsächlich aus Fettsäuren, welche in Form von Seifen im Katalysator vorhanden sind und aus kohligen Substanzen. Durch Äther kann man diese Stoffe abtrennen; die Ätherlösung liefert nach dem Abdunsten des Lösungsmittels die Fettsäuren als helle, gut kristallisierende Substanzen, welche gewogen wurden. Das Filtrat von den unlöslichen Stoffen wurde auf ein gemessenes Volumen gebracht und in einem aliquoten Teil das Nickel elektrolytisch bestimmt.

2. Eine zweite Portion des Katalysators wurde der Elementaranalyse unterworfen.

---

1) J. Klimont, Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie. Verl. Spamer, Leipzig 1916, S. 59. — 2) Ulzer, Die Öl- und Fettindustrie, 1919, 1, 6.

Die erhaltenen Resultate, welche sehr bedeutende Verschiedenheiten aufweisen, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 24.

	Nickelkarbonatkatalysator			Nickeloxydkatalysator		
				Voluminöses Nickeloxyd		Käufl. Nickeloxyd (Merck)
	Rizinusöl gehärtet bis zur J.-Z. 32,5	Sesamöl nur bis zum Beginn der Härtung behandelt	Erdnußöl kräftig gehärtet	Rizinusöl stark gehärtet J.-Z. 22. F. 66°	Sesamöl stark gehärtet	Cottonöl[3]) kräftig gehärtet
	Prozente					
Nickel	92,8	54,87	66,66	85,42	76,43	63,36
In verd. H_2SO_4 Unlösliches[1]) .	4,3	19 77	19,18	5,02	7,24	13,85
Gesamt-C (Verbrennung)	5,04	13,55	13,56	5,78	10,81	7,97
Gesamt-H (Verbrennung)	0,52	2,85	2,53	1,36	2,19	1,81
Rückstand von der Verbrennung	112,52	—	--	100,00	96,47	77,63
In Äther lösl. Fettsäure . .	4,2	17 00	17,29	4,80	6,16	12,60
H, durch H_2SO_4 entwickelt . .	2,15	0,44	1,13	0,92	0,41	0,17
C, durch H_2SO_4 verflüchtigt[2]) .	2,53	1,74	0,86	—	—	—

Aus diesen Analysen geht hervor, daß tatsächlich zwischen den Katalysatoren und den Fetten chemische Umsetzungen stattfinden. Wenn die dabei entstehenden Nickelverbindungen nicht die Fähigkeit haben, sich mit Wasserstoff zu verbinden, bzw. ihn zu okkludieren, so steht auch die Ermüdungserscheinung der Übertragungstheorie nicht entgegen.

Was die Vergiftung der Katalysatoren anbetrifft, so führt Kelber (s. o.) dieselben auf die Entstehung von Verbindungen der betreffenden Gifte mit dem Wasserstoff (aus Blausäure entsteht Ammoniak) bzw. mit dem Nickel zurück. (Aus H_2S oder CS_2 und Nickel entsteht Nickelsulfid). In diesen Fällen wird die Übertragungstheorie also nicht berührt. Anders verhält es sich dagegen

1) Fettsäure, kohlige Substanzen usw. — 2) Herrührend von Kohlenwasserstoffen aus Karbid und eventuell vorhandenen flüchtigen Fettsäuren. — 3) Dieses Öl wurde zur Entfernung der flüchtigen, reduzierenden Körper vor dem Härtungsversuche mit überhitztem Wasserdampf abgeblasen.

bei der Herabminderung der katalytischen Wirkungskraft durch Zusatz anderer Metalle oder Metalloxyde, bei welchen chemische Reaktionen zwischen diesen und den Katalysatoren nicht wahrscheinlich sind. Diese Erscheinung wird nur dort erklärlich, wo es sich um Zusatz von Metallen handelt, die für den entgegengesetzten katalytischen Prozeß gute Katalysatoren sind, also z. B. beim Blei, welches ein guter Oxydationskatalysator ist. Aber beim Kupfer wirft Fahrion[1]) mit Recht die Frage auf, warum dieses, das doch ein guter Reduktionskatalysator ist, die Wirkungskraft des Palladiums mindert und warum Kobalt auf Palladium ohne Einfluß ist, dagegen die Kraft des Platins sehr stark schwächt.

Einige andere Befunde Kelbers[2]) lassen sich durch die Übertragungstheorie allein nicht erklären. Er untersuchte 3 verschiedene Nickelkatalysatoren, sämtlich durch Reduktion von basischem Nickelkarbonat dargestellt, aber 1 und 3 bei 450⁰, 2 bei 310⁰, 1 und 2 ohne, 3 auf anorganischem Träger, auf ihr Verhalten gegen Cyankali, Blausäure, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. 1 war am empfindlichsten, 2 weniger und 3 zeigte eine überraschende Widerstandskraft. Kelber glaubt daher, daß die Wirkung des anorganischen Trägers nicht nur auf der Oberflächenvergrößerung beruht, sondern daß er auch schützend wirkt, indem er den Verlust an katalytischer Kraft, den der Katalysator beim Erhitzen auf 450⁰ erleidet, zu verhindern vermag. Dieser Befund wird bestätigt durch die Feststellung von Ubbelohde und Svanoe (vgl. S. 221), daß sich die auf Kieselgur niedergeschlagenen Katalysatoren beim Aufbewahren längere Zeit haltbar erweisen, als der Rein-Nickelkatalysator.

Bekanntlich lassen sich durch Gebrauch unwirksam gewordene Katalysatoren auf verschiedene Weise regenerieren. Dadurch wird das betreffende Metall, welches infolge seiner Übertragungstätigkeit zum Teil chemische Umsetzungen erlitten hat, wieder zu Metall reduziert und erhält somit die ursprüngliche Aktivität zurück.

Nimmt man die Übertragungstheorie als zu Recht bestehend an, so ist damit noch nicht restlos erklärt, worin die gesteigerte Fähigkeit, sich mit Wasserstoff verbinden, bzw. ihn okkludieren zu können letzten Endes seinen Grund hat. Man hat dieses der Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators zugeschrieben und dementsprechend das Nachlassen der Wirkungskraft einer Oberflächenänderung. Dem steht aber entgegen, daß es gute Katalysatoren mit der verschiedensten Oberflächenbeschaffenheit gibt. Es ist möglich, daß die Höhe der bei der Herstellung der Katalysatoren angewandten Temperatur einen Einfluß auf ihre Aktivität hat und es wäre daher denkbar, daß die auf diese Weise zugeführte Energie in irgend einer Form in dem Katalysator aufgespeichert würde, z. B. indem die Lagerung oder die Form der Atome verändert wird, dieselben eine aktivere Form annehmen, die bei Ausübung der katalytischen Reaktion allmählich wieder in die ursprüngliche, indifferente Form übergeht.

Wo. Ostwald hält es für möglich, „daß die ‚heterogene Katalyse', die Katalyse durch Oberflächenwirkung auf Sorptionserscheinungen zurückzuführen ist, und daß die Reaktionsbeschleunigung hervorgerufen wird durch Konzentrationserhöhung in den Grenzflächen oder durch lokale Wärmeentwicklung u. a. m. Auch im Gefolge von Sorptionsvorgängen auftretende, sekundäre

1) Fahrion, Chem. Umschau 1918, **25**, 137. — 2) Kelber, Ber. 1916, **49**, 1868.

chemische Reaktionen können für die Katalyse verantwortlich sein, insofern als durch besonders starke aber spezifische Sorption eines Bestandteiles des Reaktionsgemisches das chemische Gleichgewicht in letzterem gestört werden kann".

Soviel steht jedenfalls fest, auch wenn man die Übertragungstheorie gelten läßt, so muß man doch annehmen, daß die Beschleunigung der Wasserstoffübertragung, also das, was man als die Aktivität des Katalysators bezeichnet, ebenso wie die Verzögerung oder Verhinderung der katalytischen Prozesse, auf anderen als chemischen Kräften beruht. Welcher Art aber diese Kräfte sind, ist einstweilen noch in tiefes Dunkel gehüllt. Vielleicht ist v. Bertalan [1]) auf dem rechten Wege, wenn er die Abnahme der Wirkungskraft der Katalysatoren als eine „lichtelektrische Erscheinung" auffaßt und auf den Verlust von Elektronen zurückführt. Danach würde die katalytische Wirkung auf einem Gehalt an Elektronen beruhen, der bei Ausübung der Reaktion allmählich abgestoßen wird. Ein Metall, das seine Elektronen sämtlich abgestoßen hat, ist katalytisch wirkungslos. Die verschiedene Wirkung der verschiedenen Metalle ist mit Hilfe dieser Theorie durch einen verschiedenen Gehalt bzw. durch Gehalt verschiedener Elektronen zu erklären.

k) Wiederholte Verwendung und Wiederbelebung der Katalysatoren.

Von Dr. H. Schönfeld.

1. Wiederholte Verwendung.

Von großer Bedeutung für die Fetthärtung ist die Frage, wie oft ein und derselbe Katalysator zur Fettreduktion benutzt werden kann, ehe seine Wirksamkeit derartig gesunken ist, daß eine weitere Verwendung des Katalysators unrationell wäre.

Systematische Versuche über die Abnahme der Aktivität der metallischen oder metallhaltigen Katalysatoren bei deren wiederholter Anwendung zur Fettreduktion sind bisher von keiner Seite mitgeteilt worden. In der Patentliteratur findet man vereinzelt angegeben, man könne die nach den betreffenden Verfahren hergestellten Fetthärtungs-Katalysatoren wiederholt benutzen Nähere Angaben fehlen aber gänzlich.

Während der Hydrierung nimmt das Wasserstoffübertragungsvermögen der Katalysatoren ab. Svanoe [2]) hat beobachtet, daß diese Ermüdung auf einen Zeitfaktor und einen Tätigkeitsfaktor zurückzuführen ist. Der Grad der Ermüdung und namentlich das Verderben des Katalysators hängen nun außerdem in hohem Maße von der Beschaffenheit des zu härtenden Öles ab. Je besser das zur Härtung angewandte Öl auf dem Wege der Raffination vorgereinigt wurde, umso weniger verdirbt der Katalysator, um so öfter wird man ihn zur Fetthydrierung ohne vorherige Regeneration benutzen können. Aber auch bei hochraffinierten Ölen kann der einmal hergestellte Katalysator nur in einer beschränkten Anzahl von Fällen verwendet werden, da seine von Härtung zu Härtung abnehmende Aktivität schließlich zu unbedeutend wird.

Um diesen erschöpften Katalysator für den Betrieb wieder brauchbar zu

1) v. Bertalan, Chem. Ztg. 1916, **40**, 930. — 2) Svanoe, Inaug.-Diss. Karlsruhe 1905. Vgl. auch S. 223.

machen, muß man ihn einer Wiederbelebung unterwerfen, von der weiter unten die Rede sein wird.

Verfasser hat sich vor einiger Zeit mit der Frage der wiederholten Katalysatorverwendung beschäftigt. Er fand unter anderem folgendes:

Der Grad der Aktivitätsverminderung des Katalysators nach jedesmaliger Härtung ist unabhängig von der Zeit, welche der Hydrierungsprozeß in Anspruch nahm. Nach Hydrierungen, welche vier Stunden gedauert haben — ausgeführt im Gaszuleitungskolben nach Erdmann[1]) — verdarb der Katalysator nicht mehr, als bei Versuchen, die im Rührbecher vorgenommen wurden und bei denen dieselbe Jodzahlabnahme in 1 bis $1^1/_2$ Stunden erreicht war[2]).

Hochraffinierte Öle lassen sich mit demselben Katalysator 2—3 mal hydrieren, ohne daß ein größerer Aktivitätsverlust eintritt. Nach der vierten bis sechsten Härtung sinkt das Wasserstoffübertragungsvermögen der Kontaktsubstanz recht bedeutend, auf 50 bis 30 Proz. der ursprünglichen Wirksamkeit.

In der Tabelle 25 sind die Ergebnisse einiger Versuche zusammengestellt, für welche sehr gut raffiniertes Rüböl und ein weniger feines Olivenöl verwendet wurde. Als Katalysator diente bei sämtlichen Versuchen auf Kieselgur verteiltes Nickel. Die Tabelle zeigt, daß bei der Härtung des Olivenöls der Katalysator etwa zweimal so schnell verdarb, als bei der Reduktion des hochgradig gereinigten Rüböles.

2. Wiederbelebung.

Der denkbar einfachste Weg zur Auffrischung des erschöpften Katalysators besteht wohl in folgendem: Die Katalysatormasse wird vom anhaftenden, reduzierten Öle durch Extraktion mit einem Fettlösungsmittel befreit und nochmals durch Erhitzen im Wasserstoffstrome reduziert.

Es gelingt zwar zweifellos, auf diesem Wege die Katalysatoren zu verbessern, leider aber nur bis zu einem völlig unzureichenden Betrage. Das Versagen ist im wesentlichen auf folgendes zurückzuführen: Fette und Öle sind keine einheitlichen Körper. Sie bestehen nicht nur aus Gemischen von Glyceriden verschiedener Fettsäuren, sondern sie enthalten außerdem mehr oder weniger erhebliche Mengen von Eiweißkörpern (Schleimstoffen und ähnl.), Farbstoffen usw., die im folgenden als „Fremdstoffe" bezeichnet sind. Auch bei noch so sorgfältig durchgeführter Raffination können diese Fremdstoffe nicht restlos aus den Ölen entfernt werden.

Die praktisch in Frage kommenden Katalysatoren sind ausnahmlos von ausgesprochen poröser Beschaffenheit. Beim Härtungsvorgang werden die Fremdstoffe von den Poren des Katalysators aufgesaugt. Diese Fremdstoffe sind, zum Teil infolge ihres Gehalts an Schwefel, ausgesprochene Katalysatorgifte und sie vernichten allmählich infolge Anreicherung innerhalb der Poren des Katalysators dessen Wasserstoffübertragungsvermögen. Während aber diese Fremdstoffe, solange sie noch im Öl gelöst sind, beim Behandeln der Öle mit Solventien (Benzin, Benzol u. dergl.) mit in Lösung gehen, lassen sie sich, sobald sie vom Katalysator aufgesaugt sind, nicht mehr mit den

1) Bedford, Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie 1913, **2**, 87, 426. — 2) Dies deutet auf einen stark ausgeprägten Einfluß des Tätigkeitsfaktors hin, während der „Zeitfaktor" offenbar, wenigstens bei den untersuchten Ölen, weniger zur Geltung kam (vgl. Svanoe, Diss.).

Tabelle 25.

Wiederholte Härtung mit demselben Katalysator[1]).

Angewandtes Öl	Proz. Katalysator	Versuchsreihe u. Zahl der Härtungen	Dauer der Härtungen Temp. 180°	Erstarrungspunkt	Jodzahl	Mittlere Jodzahlabnahme in der Stunde	Versuchsanordnung
		I.					
Rüböl . .	1	1. Härtung	3½ Std.	35,6°	54,4	14,1	Erdmann-Kolben
„ . .		2. „	„ „	—	64,3	11,3	„ „
„ . .		3. „	„ „	—	51,4	15,0	„ „
„ . .		4. „	„ „	35,6°	56,6	13,6	„ „
„ . .		5. „	„ „	—	72,4	9,0	„ „
		II.					
Rüböl . .	1	1. Härtung	4 Std.	40,6°	45,9	14,5	Erdmann-Kolben
„ . .		2. „	„ „	40,7°	48,0	14	„ „
„ . .		3. „	„ „	36,6°	—	-	„ „
„ . .		4. „	„ „	30,2°	—	—	„ „
„ . .		5. „	„ „	31,8°	64,3	9,9	„ „
„ . .		6. „	„ „	flüssig	79	6,2	„ „
		III.					
Olivenöl .	1	1. Härtung	3½ Std.	39,6°	45	11,4	Erdmann-Kolben
„		2. „	„ „	34,4°	—	—	„ „
„		3. „	„ „	30,1°	57,2	7,9	„ „
		IV.					
Olivenöl .	1	1. Härtung	3 Std.	45,3°	37,5	16	Erdmann-Kolben
„		2. „	„ „	32,4°	52,8	11	„ „
„		3. „	„ „	...	70	5	„ „
		V.					
Olivenöl .	1	1. Härtung	1 Std.	38,4°	50	35	Rührbecher
„		2. „	„ „	—	55,5	29,5	„
„		3. „	„ „	—	66,2	18,8	„
Tran . .		4. „	3½ „	..	57,4	22,8	„

üblichen Lösungsmitteln ausziehen, sie verbleiben also in der Katalysatormasse; behandelt man die mit Benzin extrahierten, erschöpften Katalysatoren bei den hohen hierfür in Frage kommenden Temperaturen mit Wasserstoff, so können sich mit Leichtigkeit Nickelsulfid, sowie andere Zersetzungs- und Umwandlungsprodukte bilden[2]).

Die im verbrauchten Katalysator aufgesaugten Fremdstoffe müssen also vor der Wiederreduzierung auf dem einen oder anderen Wege entfernt

1) Der Katalysator enthielt etwa 25 Teile Nickel, der Rest war Kieselgur. Er wurde nach dem bekannten Verfahren von Wilbuschewitsch hergestellt. — 2) Daß tatsächlich die Gegenwart der Fremdstoffe das Versagen des eingangs erwähnten Regenerationsverfahrens bedingt, ergibt sich aus einer Beobachtung, die der Verfasser bei der Reduktion einiger einheitlicher, reiner Verbindungen gemacht hat. Auch bei der wiederholten Reduktion dieser einheitlichen Verbindungen, z. B. von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen, tritt mit der Zeit eine Erlahmung des Katalysators ein. Nach Regeneration der erschöpften Katalysatoren durch Extraktion und Wiederreduzierung waren jedoch die Katalysatoren ebenso wirksam, wie die frisch hergestellten.

werden. Tatsächlich befassen sich sämtliche, die Wiederbelebung berührenden Patente mit der Frage der Entfernung der Fremdstoffe. Wilbuschewitsch[1]) extrahiert die Katalysatormasse zunächst mit Benzin. Danach wird die Masse verseift und die auf der Oberfläche schwimmende Fettsäure abgeschöpft. Darauf wird das Metall aufs neue mit Soda gefällt, durch Erhitzen das Metallkarbonat in Oxyd verwandelt und das Oxyd reduziert. Diese Methode wird wohl kaum versagen, das Verfahren ist aber äußerst umständlich. Man kann es nicht mehr als ein Wiederbelebungsverfahren ansehen, sondern als ein Verfahren zur Wiedergewinnung der für die Herstellung des Katalysators verwendeten Ausgangsstoffe. Ein anderer Weg besteht in der Entfernung der am Katalysator haftenden, organischen Stoffe durch Wegbrennen, durch Erhitzen unter Luftzutritt. Als erste hat diese Arbeitsweise die N. V. Ant. Jurgens Vereenigte Fabrieken, Oss (Holland)[2]) vorgeschlagen. Die Patentansprüche lauten:

„1. Verfahren zur Wiedergewinnung des .... Katalysators in katalytisch wirksamer Form, dadurch gekennzeichnet, daß man den mit organischer Substanz vermischten, abgenutzten Katalysator an der Luft vorsichtig erhitzt zum Zwecke der Verbrennung der organischen Substanz und denselben ohne weiteres oder nach seiner Reduktion im Wasserstoffstrom wieder benutzt.

2. Das nach 1. geschützte Verfahren in der Ausführungsform, daß der nach Anspruch 1 gewonnene Katalysator mit Säuren oder Säuremischungen behandelt, das gelöste Metall wieder auf seinen anorganischen Träger niedergeschlagen wird, ohne die Lösung vorher von diesem Träger zu trennen und nach Abfiltrieren und Auswaschen im Reduktionsofen mit Wasserstoff erhitzt wird."

Bei der Verbrennung der organischen Substanz im Sinne dieses Verfahrens werden wohl recht hohe Temperaturen unvermeidlich sein. Dadurch sintert die Katalysatormasse und wird infolge von Verlust an Oberfläche weniger wirksam. Ferner werden sich bei diesem Vorgang außer Nickeloxyd zweifellos auch andere Nickelverbindungen bilden, so z. B. Nickelsulfat usw. Um nach diesem Verfahren recht aktive Katalysatoren herzustellen, wird man sie wohl im Sinne des Anspruchs 2 der Anmeldung in Säure auflösen und nochmals herstellen müssen.

Schlinck[3]) versuchte das Wegbrennen der organischen Substanz in der Weise vorzunehmen, daß die Temperatur nicht über 600° steigt. Dies kann dadurch geschehen, daß man die zur Verbrennung notwendige Luft sehr langsam zuführt, oder daß man den Apparat sehr vorsichtig heizt, oder daß man eine geeignete Rührvorrichtung anbringt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die organischen Bestandteile auch unterhalb der sonst für die Einleitung der Verbrennung notwendigen Temperatur in Gegenwart von Metalloxyden wegzubrennen vermögen.

Sonderbarerweise sollen nach einem Patent von Schlinck[4]) die organischen Bestandteile des Katalysators auch auf dem umgekehrten Wege, nämlich durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, entfernt werden können. Das Verfahren besteht in folgendem: der Nickelkatalysator wird ohne vorherige Entfernung der letzten Fettreste zwecks Benetzung mit einer verdünnten

---

1) Amer. Pat. Nr. 1022347 vom 2. 4. 1912. — 2) D. R. P. Anm. Nr. 13908, Kl. 12 g. 3) D. R. P. Nr. 324580 vom 22. 1. 1916 u. D. R. P. Anm. Sch. Nr. 50199 vom 29. 6. 1916. — 4) D. R. P. Nr. 314685.

Alkalilösung gekocht, vom Alkalisulfat durch Auswaschen befreit und danach bis zum völligen Abschwelen der organischen Reste im Wasserstoffstrome unter langsamen Ansteigen der Temperatur reduziert, sodaß der Temperaturanstieg in einer Stunde 150° nicht überschreitet und sich gleichmäßig über mindestens 4—5 Stunden bis zur Höchsttemperatur von 650° erstreckt. Ein auf diese Weise wiedergewonnener Katalysator soll in der Praxis fast ebensogut arbeiten, wie frischer.

Ein anderes Verfahren, das sich ebenfalls Schlinck[1]) schützen ließ, zeigt große Ähnlichkeit mit dem oben beschriebenen Verfahren von Ant. Jurgens[2]). Es besteht darin, daß man nach Wegbrennen der organischen Substanz die Katalysatormasse mit einer bis zur vollständigen Auflösung des katalytisch wirksamen Metalls nicht ausreichenden Menge Säure behandelt und den in Lösung gegangenen Teil auf dem ungelöst gebliebenen Teil wieder niederschlägt. Der Vorteil gegenüber dem Verfahren von Ant. Jurgens besteht also in der Anwendung geringerer Mengen Mineralsäure.

Nach einem Verfahren der Société Industrielle de Produits Chimiques[3]) soll es von Wichtigkeit sein, den erschöpften Katalysator nach Wegbrennen der organischen Stoffe zwecks Entfernung der löslichen Bestandteile mit Wasser zu behandeln. Auf diese Weise sollen sich die basischen Nickelsulfate usw. entfernen lassen. Die Aktivität von regenerierten Katalysatoren kann nach Schlinck[4]) dadurch erhöht werden, daß man zum alten Träger, auf welchem der regenerierte (aufgelöste) Katalysator niedergeschlagen wird, eine gewisse Menge frischer Trägermasse zufügt. Dies hat den Zweck, der bei nochmaliger Reduktion durch Sintern eintretenden Volumverminderung entgegen zu arbeiten.

Die Centra A.-G. in Wien[5]) führt den gebrauchten Nickel-Katalysator durch Behandlung in Autoklaven unter Druck mit Fett zunächst in Nickelseife über und regeneriert ihn erst daraus wieder. Coslings[6]) behandelt den Katalysator nach der Reinigung von der organischen Substanz mit einer zum völligen Lösen nicht ausreichenden Menge Säure und fällt dann den in Lösung gegangenen Teil des Katalysators auf den ungelöst gebliebenen wieder aus. Er will hierdurch eine besondere Auflockerung erreichen. In einem weiterem Patent (88193) vom gleichen Tage will er den ungereinigten Katalysator mit Alkohol oder Alkali aufkochen, dann auswaschen und dann im Wasserstoffstrom reduzieren.

Die Speisefettfabrik C. & G. Müller A.-G.[7]) schlägt vor, verbrauchte Katalysatoren auf folgendem Wege zu regenerieren. Der Katalysator wird zunächst mit einem hochraffinierten Öle einige Zeit im Rührkessel erwärmt, ohne gleichzeitig das Öl zu hydrieren. Das Waschen mit Öl wird nötigenfalls wiederholt. Der Katalysator wird dann vom Öl zunächst mechanisch abgetrennt, darauf wird er mit einem Fettlösungsmittel vom anhaftendem Öl befreit und einer nochmaligen Reduktion in bekannter Weise unterworfen.

Das Verfahren geht von folgenden Voraussetzungen aus: Bei der Fettreduktion findet auch eine Raffination statt, indem die Verunreinigungen (Schleimstoffe usw.) des Öles in den Katalysator gelangen. Die Hydrierung begünstigt diesen Vorgang. Bei wiederholter Hydrierung sammeln sich diese

1) D. R. P. Nr. 313102 vom 21. 1. 1916. — 2) D. R. P. Anm. Nr. 13908, Kl. 12 g. — 3) Brit. Pat. Nr. 111840 vom 22. 5. 1919. — 4) Holl. Anm. Nr. 9225 ausgelegt am 15. 1. 1919. — 5) Öst. Pat. Nr. 81308 v. 15. 12. 15. — 6) Öst. Pat. Nr. 88192 v. 15. 10. 21. — 7) D. R. P. Nr. 295574.

Fremdstoffe (s. oben) in wachsender Menge im Katalysator an und führen schließlich neben anderen Faktoren zur Lähmung des Katalysators. Diese Fremdstoffe lassen sich mit den üblichen Lösungsmitteln nicht aus dem Katalysator entfernen. Das beruht nach Angaben der Patentschrift in erster Linie auf der verschiedenen Oberflächenspannung der Lösungsmittel und der fest am Katalysator haftenden Fremdstoffe[1]. Zwischen Ölen und diesen Fremdstoffen des Öles ist der Unterschied der Oberflächenspannung ein weit geringerer, infolgedessen vermag das Öl sie wieder aufzunehmen. Findet gleichzeitig keine Hydrierung statt, so können die im Öl gelösten Fremdstoffe nicht aufs neue in den Katalysator gelangen. Ein ähnlicher Vorgang spielt sich bei der wiederholten Hydrierung mit vorbenutztem Katalysator vielleicht teilweise ab. Da aber das Öl gleichzeitig hydriert wird, so gelangen die Fremdstoffe wiederum in den Katalysator, und zwar in höherem Maße als bei der vorhergehenden Härtung, da die absolute Menge der Fremdstoffe des Öles um die im Katalysator bereits enthaltene Menge vermehrt wurde.

III. Über die chemischen Vorgänge bei der Fetthärtung.

Von Dr. M. Hartmann.

a) Die chemischen Umsetzungen bei der Hydrierung von Säuren mit einer und mehreren Doppelbindungen und von Oxyfettsäuren.

Am einfachsten ist der Vorgang der Hydrierung bei den ungesättigten Fettsäuren zu erklären, die nur eine Doppelbildung enthalten. Bei diesen findet an der Stelle der Doppelbindung eine Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff statt und die ungesättigte Säure verwandelt sich in die einer gleichen Anzahl C-Atome entsprechende gesättigte. Es ist eben nur diese eine Reduktionsmöglichkeit vorhanden. So gibt z. B. Ölsäure oder Elaïdinsäure ($C_{18}H_{34}O_2$) bei der Hydrierung Stearinsäure ($C_{18}H_{36}O_2$).

Bei der Hydrierung ungesättigter Säuren mit mehreren Doppelbindungen kann die Reduktion, wenn die Säuren nicht in vollkommen gesättigte übergeführt werden, an mehreren Stellen einsetzen. Liegen bei der Hydrierung einheitliche Produkte vor, so läßt sich nach dem Abbrechen der Reaktion durch die Analyse feststellen, an welcher Stelle die Reduktion eingesetzt hat, bzw. welche der möglichen isomeren Säuren man erhalten hat. In der Praxis besteht nun aber das zu reduzierende Rohmaterial meist aus einem Gemisch mehrerer ungesättigter Säuren mit verschiedener Anzahl Doppelbindungen. Hier ist es schwer festzustellen, welche der Säuren zuerst der Reduktion unterliegt; aber man sollte meinen, als erste würde diejenige Säure Wasserstoff anlagern, die die meisten Doppelbindungen enthält, weil man im allgemeinen annehmen kann, daß je ungesättigter eine Säure, umso größer das Bestreben sich abzusättigen ist.

Das wird bestätigt von Bömer[2], der bei der Hydrierung eines Gemisches von Öl-, Linol- und Linolensäure aus den inneren Jodzahlen schloß, daß erstere langsamer hydriert werde, als die beiden letzteren.

Marcusson und Meyerheim[3] kommen durch Feststellung der inneren Jodzahlen bei gehärteten Tranen zu dem Schluß, daß die Reduktion nicht

1) Voraussichtlich sind die Fremdstoffe in den Fettlösungsmitteln überhaupt unlöslich. — 2) Bömer, Zeitschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1912, **24**, 108. — 3) Marcusson und Meyerheim, Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, **27**, 201.

stufenweise so verläuft, daß erst die am stärksten ungesättigte Säure vollständig hydriert wird, sondern die Hydrierung setzt bei allen gleichzeitig ein und nachdem schon die am wenigsten ungesättigte Ölsäure in Stearinsäure übergeführt ist, ist noch ein Teil der anderen Säuren nicht reduziert.

Paal[1]) fand, daß nur solche ungesättigten, organischen Verbindungen mit zwei Doppelbildungen einer stufenweisen katalytischen Reduktion fähig sind, bei denen die Doppelbindungen durch mindestens ein C-Atom getrennt sind. Betrachtet man die Konstitutionsformeln der

Linolensäure, $CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH:CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH:CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH:CH{\cdot}(CH_2)_7{\cdot}COOH$,
Linolsäure, $CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH:CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH:CH{\cdot}(CH_2)_7{\cdot}COOH$,
Ölsäure, $CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH:CH{\cdot}(CH_2)_7{\cdot}COOH$,

so sieht man, daß die allen dreien gemeinsame $^9/_{10}$ Doppelbindung, die der Carboxylgruppe zunächstliegende, bei der Linolen- und Linolsäure von der nächsten Doppelbindung durch ein C-Atom getrennt ist, die Säuren nach der Paalschen Behauptung also stufenweiser katalytischer Reduktion fähig sein müßten. Skita[2]) fand in zahlreichen Untersuchungen die Tatsache bestätigt, daß bei Aldehyden und Ketonen die Doppelbildungen umso schneller hydriert werden, je näher sie der Carbonylgruppe liegen. Wenn das, was für die Carbonylgruppe gilt, auch für die Carboxylgruppe zutrifft, so müßte bei obigen drei Säuren zunächst die allen gemeinsame $^9/_{10}$-Doppelbildung abgesättigt werden und dann erst die Hydrierung der übrigen Doppelbindungen der Linol- und Linolensäure einsetzen, d. h. es würde zunächst die am wenigsten ungesättigte Ölsäure in Stearinsäure übergeführt werden und dann erst die ungesättigteren Linol- und Linolensäuren. Ob dieses tatsächlich der Fall ist, bedarf der Klärung durch weitere Untersuchungen.

Svanoe[3]) hat gelegentlich einer bereits 1913/14 ausgeführten aber infolge des Krieges erst später veröffentlichten Arbeit über „Technische Fetthärtung mit Nickel als Katalysator" sich auch mit dieser Frage beschäftigt. Er nimmt an, daß die Reduktion stufenweise verläuft und zwar so, daß die am meisten ungesättigte Säure — in diesem besonderen Falle die Linolsäure — zunächst vom Wasserstoff angegriffen wird und dabei in eine isomere Ölsäure übergeht. Diese isomere Ölsäure wird dann zu Stearinsäure reduziert, aber scheinbar langsamer als die Reduktion der Linolsäure zu Ölsäure erfolgt. Derselbe Autor[4]) hat auch versucht, die Wirkung der Hydrierung bei den ungesättigten Tranfettsäuren festzustellen, und zwar durch Trennung der festen Hexa- und Oktobromide der stark ungesättigten Tranfettsäuren von dem flüssigen Dibromid der Ölsäure und dem festen, aber in Äther leicht löslichen Tetrabromid der Linolsäure. Er fand, daß auch hier zunächst die höher ungesättigten Tranfettsäuren vom Wasserstoff angegriffen wurden, wobei die Mengen der unlöslichen Bromide bei fortschreitender Hydrierung kleiner werden und vollständig verschwinden, wenn der Tran bis zur Jodzahl 85 gehärtet ist. Bei der Analyse der unlöslichen Bromide fand er durchweg einen dem Oktobromid der Clupanodonsäure entsprechenden Bromgehalt, sodaß man annehmen muß, daß die Clupanodonsäure direkt zu einer Linolsäure reduziert wird; andernfalls hätte sich in den unlöslichen Bromiden das Hexabromid der Linolensäure feststellen lassen müssen. Die löslichen Bromide

1) Paal, Ber. 1912, **45**, 2221. — 2) Skita, Ber. 1912, **45**, 3579. — 3) Svanoe, Inaug.-Diss. Karlsruhe 1915, S. 90, Zeitschr. f. angew. Chem. 1919, **32**, I, 257 ff. — 4) Svanoe, l. c. S. 92 ff.

scheinen aus Bromiden einer isomeren Ölsäure oder aus Gemischen von solchen und Ölsäuredibromid zu bestehen. Es scheinen also die höher ungesättigten Säuren bei der Reduktion Isomere der sonst am meisten vorkommenden, weniger ungesättigten Säuren zu bilden. (Die Resultate von Svanoe stehen in direktem Widerspruch zu den Ergebnissen von Skita und Marcusson-Meyerheim. Letztere fanden gerade durch Bestimmung der inneren Jodzahl von Talgöl zu 107—111, daß nicht die am stärksten ungesättigten Säuren zuerst völlig hydriert werden.)

Von Interesse ist nun das Verhalten der Hydroxylgruppen bei der katalytischen Reduktion der Oxyfettsäuren. Die am häufigsten zur Hydrierung benutzte Oxyfettsäure dürfte die Ricinolsäure sein, der nach Goldsobel[1]) folgende Konstitutionsformel zukommt:

$$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$$

Die in dieser Säure vorhandene Doppelbindung und die OH-Gruppe sind durch ein C-Atom getrennt. Die Doppelbindung liegt aber einerseits der Carboxylgruppe näher als die OH-Gruppe, anderseits liegt sie auch letzterer näher als der Carboxylgruppe. Drei Möglichkeiten der Reduktion der Säure sind vorhanden: 1. zuerst kann die Doppelbindung, 2. zuerst die OH-Gruppe, 3. können beide gleichzeitig reduziert werden. Welche der drei Möglichkeiten zutrifft, haben Jürgens und Meigen[2]) festzustellen versucht. Das Resultat ihrer umfangreichen Untersuchungen fassen sie in folgendem Satz zusammen: „Abspaltungen der Hydroxylgruppe und Absättigung der Doppelbindung verlaufen immer nebeneinander. Während letztere aber auch schon bei einer Temperatur von 140° nach einer Stunde im wesentlichen beendet ist, geht die Reduktion der Hydroxylgruppe bei niedrigeren Temperaturen nur langsam vor sich, nimmt aber mit steigender Temperatur sehr schnell zu."

Dieselben Autoren verglichen weiter den Unterschied der Einwirkung des Wasserstoffs auf Rizinusöl bei dem Verfahren von Erdmann und Normann und fanden, daß beim Arbeiten nach dem Erdmannschen Verfahren bei 250° erst die Reduktion der OH-Gruppe stattfindet. Eine Härtung des Öles unter Erhaltung der OH-Gruppe ist nach diesem Verfahren nicht möglich; dagegen konstatierten sie, daß bei der Reduktion nach Normann unterhalb 200° im wesentlichen nur die Doppelbindung abgesättigt, oberhalb dieser Temperatur daneben aber auch die OH-Gruppe reduziert wird, sogar oft noch schneller als die Doppelbindung. Die Ricinolsäure selbst wird bei niedriger Temperatur nur wenig angegriffen, bei höherer Temperatur wird auch bei ihr vorzugsweise die OH-Gruppe reduziert.

Die Vorgänge bei der Hydrierung des Rizinusöls bzw. der Rizinolsäure behandelt eine bereits 1915 ausgeführte, aber bisher noch unveröffentlichte Arbeit von Ubbelohde und Röderer, die nach dem in den Vereinigten Chemischen Werken Charlottenburg benutzten Verfahren von Paal-Amberger[3]) Rizinusöl härteten bis zur Jodzahl 11. Daraus stellten sie durch Verseifung mit Natronlauge und darauf folgende Fällung mit Schwefelsäure die entsprechende gehärtete, freie Rizinusölsäure her. Das verwendete gehärtete Rizinusöl war sehr spröde, die daraus gewonnene, gehärtete Rizinusölsäure

1) Goldsobel, Ber. 1894, **27**, 3121. — 2) Jürgens u. Meigen, Chem. Umschau 1916, **23**, 99 u. 116. — 3) D. R. P. Nr. 36488.

etwas weniger spröde und schwach gelblich gefärbt (Säurezahl 181) und zeichnete sich durch eine eigentümliche Kristallisation aus, die unter Ausdehnung erfolgt. Es wurde festgestellt, daß die freie Säure kein einheitlicher Körper war, sondern wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer Säuren, u. a. von unveränderter Rizinolsäure und Oxystearinsäure. Die weiteren Untersuchungen zeigten, daß bei Vornahme der Hydrierung des Rizinusöls bei der niedrigen Temperatur des Paal-Ambergerschen Verfahrens die OH-Gruppe geschont wurde, wie später durch die Befunde von Jürgens und Meigen (siehe oben) bestätigt wurde. Außerdem fanden die beiden Autoren, daß die Rizinolsäure Neigung zeigt, bei der Hydrierung unter Wasserabspaltung eine laktonartige Bindung zu bilden.

Thoms und Deckert[1]) untersuchten ein von den Bremen-Besigheimer Ölfabriken gehärtetes Rizinusöl. Sie konnten darin mit ziemlicher Sicherheit eine Oxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_3$ nachweisen von der Konstitutionsformel:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

also eine 1,12 Stearinsäure. Es war also auch hier die vorhandene Oxysäure bei der Härtung nicht mit reduziert worden.

Gärth[2]) untersuchte gehärtetes Rizinusöl und fand, daß es in chemischer Hinsicht viele Punkte gemeinsam mit seinem Ausgangsmaterial hat. In Alkohol ist es nur in der Wärme löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus.

Er fand folgende Kennzahlen:

Tabelle 26. Kennzahlen des gehärteten Rizinusöles.

Säurezahl	3,5	Säurezahl der Fettsäuren	184,5
Verseifungszahl	183,5	Verseifungszahl der Fettsäuren	187,9
Jodzahl	4,8	Schmelzpunkt des Fettes	68°
Azetylzahl	153,5	Schmelzpunkt der Fettsäuren	70°
Azetylsäurezahl	143,1	Schmelzpunkt der azetylierten Fettsäuren	47°

Die Differenz zwischen Säurezahl der Fettsäuren und deren Verseifungszahl veranlaßt auch Gärth, auf die Bildung von Laktonen bei der Hydrierung zu schließen, besonders da die Härtung bei verhältnismäßig hoher Temperatur erfolgt, bei der Rizinusöl sich leicht polymerisiert. Schließlich hebt der Verfasser noch die leichte Verseifbarkeit des gehärteten Produktes hervor, die der des gewöhnlichen Rizinusöles fast nicht nachstand.

Amstrong und Hilditsch[3]) tragen die bei der Hydrierung von Oliven-, Baumwollsamen- und Leinöl und Waltran in bestimmten Zeiten aufgenommene Wasserstoffmenge in einer Kurve auf. Alle Kurven bekamen einen scharfen Knickpunkt. Infolgedessen nehmen die Verfasser an, daß die Reaktion keine monomolekulare ist, sondern zuerst die stärker ungesättigten Glyceride hydriert werden und in der zweiten Phase erst die Hydrierung des Trioleïns vor sich geht. Thomas[4]) kommt dagegen auf Grund seiner Versuche zu der Ansicht, daß die Härtung eine monomolekulare Reaktion sei. Armstrong und Hilditsch halten auch die Annahme für berechtigt, daß zuerst der Kataly-

1) Thoms und Deckert, Chem. Ztg. 1920, **44**, 768. — 2) Gärth, Seifens.-Ztg. 1912, **39**, 1310. — 3) Chem. Umsch. 1920, **27**, 17. — 4) Chem. Umsch. 1920, **27**, 66.

sator mit dem ungesättigten Körper eine sehr unbeständige Komplexverbindung bildet, und daß diese dann erst mit dem Wasserstoff reagiert.

b) Die isomere Ölsäure[1]).

Aus der erwähnten gehärteten Rizinusölsäure wird die isomere Ölsäure dargestellt gemäß der D. R. P.-Anm. der Vereinigten Chemischen Werke Charlottenburg Nr. 12265 vom 2. Jan. 1914. Die Anmeldung lautet: „Verfahren zur Herstellung fester, ungesättigter Fettsäuren für die Kerzen- und Seifenindustrie dadurch gekennzeichnet, daß ungesättigte Oxyfettsäuren bzw. deren Glyzeride hydrogenisiert und die erhaltenen, gesättigten Oxyfettsäuren einer Destillation am besten im Vakuum und mit überhitztem Wasserdampf unterworfen werden". Die Säurezahl der so gewonnenen isomeren Ölsäure ist 202, die Verseifungszahl 200 (berechnet für Ölsäure 199), Jodzahl 60 (berechnet für Ölsäure 90), Schmelzpunkt 51,5^0 (aus Alkohol umkristallisiert 55,5^0).

Theoretisch sind zwei Isomeren möglich:
Rizinusölsäure:

$$\underset{\displaystyle OH}{CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot \underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle H}{\underset{+}{CH}} = \underset{\displaystyle H}{\underset{+}{CH}} \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$$

hydriert:

$$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}} \cdot \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} \cdot \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$$

mit Wasserdampf destilliert entsteht, entweder:

$$CH_3 - (CH_2)_5 - CH = CH - (CH_2)_9 - COOH.$$

(Nach dieser Formel ist die Säure identisch mit Isoölsäure[2]). Nach Fokin[3]) hat diese $^{11}/_{12}$ Oleïnsäure eine Jodzahl von 38,8 und einen Schmelzpunkt von 6^0—8^0)

oder: $CH_3 - (CH_2)_4 - CH = CH - (CH_2)_{10} - COOH$

(nach Fokin[4]) $^{12}/_{13}$ Oleïnsäure, Schmelzpunkt 33^0—34^0[3])).

Da bei der Wasserabspaltung der gehärteten Rizinusölsäure die OH-Gruppe das asymmetrische Kohlenstoffatom liefert, kann die erhaltene Ölsäure nicht mehr optisch aktiv sein. Dies wurde auch in der Tat bestätigt durch Polarisierung einer 10 proz. alkoholischen Lösung der Ölsäure im Halbschattenapparat.

Um die Annahme, die Ölsäure bestehe aus mehreren Molekülen, experimentell zu untersuchen, wurde die isomere Ölsäure verseift, die Seife in heißem Wasser gelöst und die Ölsäure durch Salzsäure wieder abgespalten, wonach der Kolben schnell abgekühlt wurde. Nach Annahme der Verfasser sollte sich dann eine Ölsäure ausscheiden von der richtigen Jodzahl. Durch nachträgliches Erhitzen mit etwas Mineralsäure sollte sich wieder die ursprüngliche Säure mit der niedrigeren Jodzahl zurückbilden. Es zeigt sich aber,

---

1) Die in diesem Absatz erwähnten Untersuchungen entstammen einer bisher noch unveröffentlichten Arbeit von Ubbelohde und Roederer. — 2) Nach Ulzer u. Klimont, Schmelzpunkt 44^0—45^0. — 3) Fokin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1912, **44**, 653; Chem. Zentralbl. 1912, II, 2058 (Nachtrag). — 4) Vergl. ds. Handbuch 1. Bd., S. 55 u. 62.

daß man die ursprüngliche Säure schon nach dem ersten Ausfällen mit Salzsäure erhielt, indem die Kennzahlen der Ölsäure vor und nach dem Versuch dieselben blieben. Ferner kann die Säure nicht aus zwei Molekülen bestehen, auch sind Laktone ausgeschlossen, da die Säure- und Verseifungszahlen übereinstimmen.

Da die von Fokin[1]) untersuchten Säuren ganz andere Kennzahlen aufweisen als die von Ubbelohde und Roederer untersuchten, erscheint es zweckmäßig, die Methode Fokins etwas näher zu beschreiben:

Sorgfältig gereinigte Rizinolsäure wurde in alkoholischer Lösung einer Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von $Pt(OH)_2$ unterzogen. Hierbei entsteht Oxystearinsäure

$$CH_3 - (CH_2)_5 - CHOH - (CH_2)_{10} - COOH,$$

die nach der Extraktion der Nebenprodukte mit Petroläther und darauf folgender Kristallisation aus Alkohol genügend rein ist. Bromstearinsäure entsteht durch 20-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade von Oxystearinsäure mit Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung. Die Säure wurde ausgeäthert und nach der Isolierung mit der doppeltheoretischen Menge alkoholischer Kalilauge gekocht, worauf das Rohprodukt in einen festen und einen flüssigen Anteil zerlegt wurde.

Der feste Anteil ist nach vielfacher Reinigung (auch über das Bleisalz, das in kaltem Äther wenig löslich ist) reine $^{12}/_{13}$ Oleïnsäure

$$CH_3 - (CH_2)_4 - CH = CH - (CH_2)_{10} - COOH$$

(F. $33^0 - 34^0$). Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von $Pt(OH)_2$ entsteht glatt Stearinsäure (F. 71^0).

Der flüssige Anteil ist $^{11}/_{12}$ Oleïnsäure

$$CH_3 - (CH_2)_5 - CH = CH - (CH_2)_9 - COOH$$

mit einer Jodzahl von 38,8 und F. $6^0 - 8^0$. Nach der Reduktion mit Wasserstoff und $Pt(OH)_2$ gab sie Stearinsäure. Beim Vergleich mit anderen isomeren Säuren fällt es auf, daß Säuren mit der Doppelbindung in $^8/_9$-, $^{10}/_{11}$- und $^{12}/_{13}$-Stellung alle kristallinisch sind, die Säuren aber mit der Doppelbindung in $^9/_{10}$- und $^{11}/_{12}$-Stellung flüssig sind: eine Ausnahme bildet die Isoölsäure, die $^{11}/_{12}$ Ölsäure, die fest ist.

Da die von den Chem. Werken A.-G. Charlottenburg hergestellte isomere Ölsäure ganz andere Kennzahlen aufweist als die von Fokin hergestellte, muß man annehmen, daß die erstgenannte Säure ein Gemisch von mehreren Säuren ist, die dadurch entstanden sind, daß das Ausgangsmaterial keine reine Oxystearinsäure ist, sondern ein Gemisch von Oxysäuren und geringen Mengen noch nicht reduzierter Rizinolsäure.

IV. Die Eigenschaften der mit Nickel als Katalysator gehärteten Fette.

Von Dr. M. Hartmann.

Durch die Hydrierung werden die Fette sowohl in ihrem äußeren wie inneren, in ihren physikalischen wie auch chemischen Eigenschaften weitestgehend verändert. Es lassen sich nur schwer gültige Eigenschaften in beider Hinsicht aufzählen, da man es ja in der Hand hat, den Hydrierungsprozeß in jedem Moment zu unterbrechen, d. h. Fette herzustellen, von ganz schwach

1) Fokin, l. c.

bis zu vollständig hydrierten. Erstere unterscheiden sich selbstverständlich nur wenig vom Ausgangsmaterial, während letztere mit diesem fast nichts mehr gemein haben. Hier sollen kurz die äußeren physikalischen Eigenschaften beschrieben werden, auf die chemischen wird im Kapitel „Analyse der gehärteten Fette" näher eingegangen werden.

a) Die physikalischen Eigenschaften.

Aussehen und Konsistenz. Beide richten sich nach dem Fortschreiten der Hydrierung, d. h. danach, wie weit die Reduktion vorgeschritten ist. Je intensiver die Öle hydriert werden, um so mehr gehen sie vom flüssigen in den festen Aggregatzustand über. Die weichen und mittelharten Produkte zeigen eine mehr oder minder große Ähnlichkeit mit dem Schweineschmalz und die stärker gehärteten mit dem Rinder- oder Hammeltalg, sodaß man sie von diesen tierischen Fetten äußerlich nicht unterscheiden kann. Mittelhartes Erdnußöl z. B. gleicht so vollkommen dem Neutrallard und die gehärteten Waltrane derartig dem Hammeltalg, daß man sie nach Aussehen, Konsistenz, Geruch und Geschmack von diesen Fetten kaum zu unterscheiden vermag. Man erzeugt gehärtete Fette von dickflüssiger, schmalzartiger, talgartiger bis fester Konsistenz, und hat es in der Hand, die Härtung so weit zu treiben, daß sie brüchig und spröde, sogar pulverisierbar werden und mikrokristallinische Struktur zeigen [1]).

Farbe. Fast alle Fette werden bei der Hydrierung mit zunehmender Reduktion heller. Die Farbe geht von braun, dunkelgelb, hellgelb über graugelblich bis rein weiß.

Geruch und Geschmack. Hand in Hand mit der Reduktion geht bei fast allen Fetten eine Verbesserung des Geruchs und Geschmacks. Besonders wichtig ist dies für die Trane, die wegen ihres bisher auf keine Weise zu unterbindenden Fischgeruchs in der Industrie der Kunstspeisefette nicht verwendet werden konnten.

Tsujimoto, der umfangreiche Untersuchungen über die Herkunft des Geruches bei den Tranen angestellt hat, kommt zu dem Schluß, daß es die in allen Tranen enthaltene Clupanodonsäure ist, der dieselben ihren charakteristischen Geruch verdanken. Schrauth [2]) hat nun aber, als er Clupanodonsäure mit 50 proz. Kalilauge in Autoklaven erhitzte, gefunden, daß dieselbe quantitativ in Caprinsäure umgewandelt wurde. Wahrscheinlich nimmt bei der katalytischen Tranhärtung die Clupanodonsäure $C_{18}H_{28}O_2$ 8 Atome Wasserstoff auf und geht in Stearinsäure über, sodaß darauf das Verschwinden des charakterischen Geruches bei gehärteten Tranen beruhen dürfte.

Im übrigen hat man bei gehärteten Fetten die verschiedensten Gerüche konstatiert. Manche Forscher berichten von unangenehm muffigem Geruch, andere von süßlichem oder angenehm gewürzhaftem. Manche bis zur Talgkonsistenz gehärteten Fette nehmen mit den anderen Eigenschaften auch den Geruch des Talges an. Jedenfalls haften diesen Produkten oft Gerüche an, die aber nicht als aufdringlich zu bezeichnen sind und, wenn sie nicht gerade angenehm, so wenigstens erträglich sind. Was den Geschmack der gehärteten Fette anbetrifft, so kann man sagen, sie sind nahezu geschmacklos, im allgemeinen dürften wenigstens die härteren Produkte einen talgigen Ge-

---

1) Mannich u. Thiele, Ber. d. dtsch. pharm. Ges. **26**, 36—48; ref. Chem. Zentralbl. 1916, I, 812. — 2) Schrauth, Seifen-Fabrikant **35**, 877.

schmack annehmen. Jedenfalls haben sie nie einen ausgesprochen unangenehmen Geschmack. Außerdem haftet ihnen noch die überaus gute Eigenschaft an, daß sie nicht ranzig werden. A. W. Knapp[1]) ließ gehärtetes Baumwollsamenöl 1 1/2 Jahre an feuchter Luft liegen, ohne Ranzigwerden konstatieren zu können.

Löslichkeit. Mit fortschreitender Hydrierung nimmt die Löslichkeit in Alkalien, Äther und Petroläther ab, dagegen sind Chloroform, Schwefelkohlenstoff auch Tetrachlorkohlenstoff geeignete Lösungsmittel für gehärtete Fette.

Die gehärteten Fette haben außerdem zum großen Teil ein erhöhtes Aufnahmevermögen für Wasser. So stellte z. B. Brauer[2]) fest, daß gehärteter Waltran besonders viel Wasser aufzunehmen vermag.

Das spezifische Gewicht läuft der Hydrierung parallel, d. h. es steigt in dem Maße, wie die Sättigung des Fettes mit Wasserstoff fortschreitet und nähert sich dem des Tristearins.

Die Schmelzpunkte steigen ebenfalls mit dem Grade der Reduktion. Man hat gehärtete Fette erzeugt, die einen Schmelzpunkt von mehr als 80° hatten. Bei den meisten in der Praxis hergestellten Produkten liegt der Schmelzpunkt zwischen 20° und 50°. Der Schmelzpunkt hängt ab vom Molekulargewicht und dem Hydroxylgehalt der Fettsäuren[3]). (Schmelzpunktunregelmäßigkeiten siehe S. 284.)

Die übrigen physikalischen und chemischen Kennzahlen, wie Lichtbrechung, Jodzahl, Polenskesche Differenzzahl usw. werden im Kapitel „Analytisches Verhalten der gehärteten Fette“ ausführlich behandelt werden.

Die Fette, die in der Praxis der Hydrierung unterworfen werden, enthalten außer Fettsäuren und Glyzeriden auch noch, wenn auch nur in geringer Menge, unverseifbare Bestandteile, nämlich die zyklischen Alkohole, die Sterine. Deren Verhalten bei der katalytischen Reduktion soll im Folgenden ausführlich behandelt werden.

b) Die unverseifbaren Anteile natürlicher und gehärteter Fette.

Von Dr. G. Meierheim.

1. Eigenschaften der Sterine. Alle natürlichen Fette enthalten geringe Mengen unverseifbarer Stoffe, und zwar von 0,2 bis 1,5 Proz., deren charakteristischer Bestandteil die Sterine sind, nämlich bei tierischen Fetten Cholesterin, bei pflanzlichen Fetten Phytosterin. Daneben kommen nach Marcusson und Meyerheim[4]) noch andere, zumeist unbekannte, optisch aktive Alkohole, sowie bisweilen geringfügige Mengen von Kohlenwasserstoffen vor.

Über die Sterine ist bislang folgendes bekannt:

Cholesterin[5]) ist ein bei 148,4° bis 150,8° schmelzender Körper der Formel $C_{27}H_{46}O$, welcher das Drehungsvermögen bei 15° $[\alpha]_D = -31,1°$ (in 2proz. Ätherlösung) besitzt. Die Löslichkeit von Cholesterin in Wasser beträgt 0,26 Proz., in 50proz. Pyridin 1,10 Proz, in reinem Pyridin 68,10 Proz. Das spezifische Gewicht des Cholesterins ist 1,03 bis 1,07. Hinsichtlich

1) Knapp, Analyst 1913, **38**, 102. — 2) Brauer, Chem. Ztg. 1922, **46**, 793. — 3) Normann u. Hugel, Chem.-Ztg. 1913, **37**, 815. — 4) Marcusson u. Meyerheim, Ztschr. f. angew. Chem. 1914, **27**, 201. — 5) Vgl. Bd. I, S. 98.

seiner Konstitution ist von Windaus[1]) festgestellt, daß es ein einwertiger, einfach ungesättigter, sekundärer Alkohol ist und 4 hydrierte Ringe enthält. Die früheren Annahmen einer endständigen Vinylgruppe und einer Isopropylgruppe sind fallen gelassen; die Doppelbindung befindet sich in ringförmiger Bindung, durch Oxydation wurde die Seitenkette als Isooctylgruppe aufgeklärt. Das Cholesterin besitzt demnach die Formel:

```
                 CH2
                /  \
     H3C — CH   CH2
            |    |
            CH   CH — CH2 — CH — CH3
           /  \ /            |
       H2C    CH             CH2
        |      |             |
        CH    CH             CH2
       /  \  /  \            |
   H2C     CH    CH2         CH2
    |      |     |           |
   H2C     CH    CH          CH
      \   /  \  //          /  \
  HO — CH     CH          CH3   CH3
```

Es handelt sich um ein kompliziert zusammengesetztes Terpen, das der Cholsäure nahestehen dürfte.

Neben dem gewöhnlichen, aus Alkohol oder Äther in waserhaltigen Blättchen oder monoklinen Tafeln von rhombischem Umriß kristallisierenden Cholesterin findet sich nach Lifschütz[2]) ein elliptisches Cholesterin. Es bildet große elliptische Blätter, deren nach außen gebogene Ränder nach unten und oben in einen spitzen, mitunter auch stumpfen Winkel auslaufen, zuweilen mit abgerundeten Spitzen, häufig kreuzweise zusammengewachsen oder zu mehreren vereinigt. Der Schmelzpunkt liegt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 139°—141°, der des Acetats bei 109°—110°. Das Cholesterin des Blutes scheint fast ausschließlich aus der elliptischen Modifikation zu bestehen, ebenso das Nierencholesterin, das Gehirncholesterin in überwiegender Menge, während die Cholesterinstoffe der für die Fettresorption wichtigsten Drüsenorgane (Leber und Pankreas) zum allergrößten Teil aus dem eigentlichen rhombischen Cholesterin bestehen. Im Blutcholesterin kommen noch zuweilen nadelförmige Kristalle einer dritten Modifikation vor.

Cholesterin hebt die hämolytische Wirkung gewisser Blutgifte, z. B. der Saponine auf, indem es sich mit ihnen zu physiologisch fast unwirksamen, in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslichen Additionsverbindungen verbindet. Diese Reaktion benutzt man, um Cholesterin mittels Digitonin quantitativ zu bestimmen (s. weiter unten). Das Digitonid des rhombischen Cholesterins bildet rechteckige, das des elliptischen Cholesterins schiefwinklige Blättchen.

Über Isocholesterin siehe Bd. I, S. 103. Da Isocholesterin nach Versuchen von Marcusson und Meyerheim[3]) mit Digitonin nicht fällbar ist, läßt es sich auf diese Weise bequem von Cholesterin trennen.

---

1) Windaus, Arch. d. Pharm. 1908, **246**, 117; Ber. 1908, **41**, 2558; 1909, **42**, 240; 1915, **48**, 1064; 1916, **49**, 1724; Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1916**, 301; Ber. 1917, **50**, 133; Ztschr. f. physiol. Chem. 1918, **101**, 223; 1918, **102**, 160; Ber. 1919, **52**, 162; — 2) Lifschütz, Biochem. Ztschr. 1917, **83**, 18. — 3) l. c.

Coprosterin entsteht aus Cholesterin im Darm durch Einwirkung von Fäulnisbakterien und findet sich dementsprechend in den Fäzes der Fleischfresser, während der Kot der Pflanzenfresser das analog aus Phytosterin gebildete Hippocoprosterin enthält. Der Schmelzpunkt des Coprosterins beträgt nach Bondzynski und Humnicki 95°. Windaus[1]) erhielt beim Umkristallisieren aus Methylalkohol Nadeln vom Schm. 101°—102° und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{21} = + 23{,}55^0$ (in Chloroform). Der von H. Fischer angegebene Schmelzpunkt von 112°—116° konnte von Windaus auf die Gegenwart einer hochschmelzenden Verunreinigung zurückgeführt werden. Coprosterin wurde von Windaus und seinen Mitarbeitern aus Cholesterin hergestellt und als Dihydrocholesterin gekennzeichnet; es ist ein Isomeres des normalen Dihydrocholesterins (β-Cholestanol). Seine Konstitution ist die folgende:

```
                 C16H28
                 /    \
           CH  /        \  CH
             /  \  CH  /  \
    H2C  /        \  /        \  CH — CH3
        |           |           |
    H2C |           | CH2       | CH2
         \         /           /
           \     /           /
             CH          CH3
             |
             OH
```

Mit Digitonin gibt Coprosterin, ebenso wie Cholesterin, eine unlösliche Verbindung.

Oxycholesterin wurde von Lifschütz[2]) als fast ständiger Begleiter des Cholesterins aufgefunden; aus Cholesterin kann es durch Oxydation mit Benzoylsuperoxyd erhalten werden. Es bildet einen bernsteingelben, durchsichtigen, spröden Körper, der sich kolophoniumartig-klebrig anfühlt und beim Reiben stark elektrisch wird. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf; bei 100°—105° wird das Oxycholesterin allmählich durchsichtig und verflüssigt sich zwischen 107° und 113°.

Oxycholesterin ist gegen Alkali nahezu unempfindlich, von Säuren wird es in Produkte umgewandelt, welche die Essig-Schwefelsäure-Reaktion (s. u.) nicht mehr geben. Durch Digitonin wird Oxycholesterin etwa zur Hälfte gefällt. Das Digitoninoxycholesterid kristallisiert in silberglänzenden, rhombischen Täfelchen, die sich bei 200° gelb färben, bei 200°—210° sintern und bei 215°—218° schmelzen. Die spektrometrische Bestimmung ergibt 25,23 bis 25,27 Proz. Oxycholesterin, d. h. 1 Mol. Oxycholesterin auf 1 Mol. Digitonin.

Mit Benzoësäure bildet Oxycholesterin ein Dibenzoat, woraus Lifschütz schließt, daß Oxycholesterin ein zweiwertiger Alkohol sei. Den Einwurf Marcussons[3]), daß das mangelnde Kristallisationsvermögen, der unscharfe Schmelzpunkt und die unvollkommene Ausfällbarkeit mit Digitonin gegen die Einheitlichkeit des Oxycholesterins spreche, bestreitet Lifschütz[4]), da es ihm

1) Windaus, Ber. 1916, **49**, 1724. — 2) Lifschütz, Ber. 1908, **41**, 253; 1914, **47**, 1453; Biochem. Ztschr. 1914, **62**, 219. — 3) Marcusson, Chem.-Ztg. 1917, **41**, 577, 590. 4) Lifschütz, Chem.-Ztg. 1918, **42**, 6.

nicht gelungen sei, durch fraktionierte Benzoylierung das Oxycholesterin in die von Marcusson vermuteten Isomeren zu zerlegen.

Phytosterin[1]), in sämtlichen Pflanzenfetten vorkommend, ist ein dem Cholesterin isomerer, sekundärer, aromatischer Alkohol, welcher je nach dem verwendeten Fett einen wechselnden Schmelzpunkt hat (132^0—138^0, vereinzelt bis 144^0), und die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach links dreht; $(\alpha)_D = -34{,}2^0$ (in $1\frac{1}{2}$ proz. Chloroformlösung). Die Schwankungen in den Schmelzpunkten der aus den verschiedenen Pflanzenfetten gewonnenen Sterine konnten Windaus und Hauth[2]) dadurch erklären, daß die Pflanzensterine nicht, wie das Cholesterin, einheitlich sind. Sie konnten zuerst aus dem Fett der Calabarbohnen neben gewöhnlichem Phytosterin oder Sitosterin (Schm. $137{,}5^0$) einen höher molekularen Alkohol mit zwei Doppelbindungen isolieren, das Stigmasterin ($C_{30}H_{48}O$ oder $C_{30}H_{50}O$) vom Schmelpunkt 170^0 und dem Drehvermögen $(\alpha)_D = -45{,}01^0$ (in Äther). Je mehr nun von dem letztgenannten Körper dem Sitosterin beigemischt ist, um so höher wird der Schmelzpunkt der Gesamtsterine gefunden. Die Trennung der beiden Körper ist dadurch leicht zu bewerkstelligen, daß Stigmasterin, welches zwei Doppelbindungen besitzt, ein im Äther schwer lösliches Tetrabromacetat liefert, während das Dibromid des Sitosterins in der Ätherlösung verbleibt.

Sitosterin[3]), das mit dem eigentlichen Phytosterin vom Schm. $137{,}5^0$ identisch sein dürfte, ist von Windaus[4]) hinsichtlich seiner Konstitution näher untersucht worden. Es hat die Formel $C_{27}H_{46}O$, eine sekundäre Hydroxylgruppe und eine Doppelbindung wie Cholesterin; auch die verschiedenen Oxydations- und Reduktionsprodukte der beiden Sterine zeigen die gleiche Zusammensetzung und analoge, wenn auch nicht identische Eigenschaften. Durch katalytische Hydrierung ist festgestellt, daß die Isomerie nicht durch verschiedene Lage der Hydroxylgruppe oder der Doppelbindung bedingt ist; es handelt sich vielmehr um Strukturisomerie, oder wahrscheinlicher um Stereoisomerie. Wenn man die Konstitutionsformel des Cholesterins auf S. 274 betrachtet, sieht man, daß das Molekül verschiedene asymmetrische Kohlenstoffatome enthält.

Qualitativ sind die Sterine durch die Liebermannsche Cholestolreaktion[5]) zu erkennen. Verrührt man die unverseifbaren Anteile mit 2—3 ccm Essigsäureanhydrid und versetzt mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so tritt eine prachtvolle Rotviolettfärbung auf. Während bei Harz und Harzöl, welche dieselbe Färbung zuerst geben, diese bald in ein unbestimmtes Braun übergeht, schlägt das durch die Sterine bedingte Rotviolett in ein deutliches Dunkelgrün um.

Charakteristisch für die Sterine ist ferner die Hager-Salkowskische Reaktion[6]): Wird $\frac{1}{4}$ g Fett in 10 ccm Chloroform gelöst und mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, so färbt sich die Säure blutrot und zeigt stark grüne Fluoreszenz, die sich tagelang hält.

Während die vorstehend angeführten Reaktionen ganz allgemein für die Sterine gelten, hat Lifschütz[7]) noch eine speziell dem Oxycholesterin zukommende Reaktion aufgefunden, welche die Cholesterine nicht geben. Kocht man etwa 1 g Fett mit 2—3 ccm Eisessig, filtriert und versetzt das kalte

1) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 104. — 2) Windaus u. Hauth, Ber. 1906, **39**, 4378. — 3) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 107. — 4) Windaus, Ztschr. f. physiol. Chem. 1918, **101**, 223. — 5) Vgl. ds. Hdb. I. Bd. S. 99. — 6) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 99. — 7) l. c.

Filtrat mit 1 ccm Chloroform und 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit rot-blauviolett, dann blaugrün und schließlich reingrün mit dem Endspektrum (dunkler Streifen) im Rot. Versetzt man die Lösung im Stadium der blauvioletten Färbung mit einem Tropfen Eisenchlorid in Eisessig, so wird sie sofort reingrün. Auf Zusatz von 1—2 Tropfen Chromsäurelösung verschwindet augenblicklich auch die grüne Färbung.

Die in den einzelnen Fetten und Ölen vorkommenden Mengen der Sterine sind, so weit sie in der Literatur angegeben sind[1]), so gewonnen, daß das Gesamtunverseifbare in der von Bömer[2]) angegebenen Weise aus dem verseiften Fett mit Äther ausgeschüttelt und dann bis zum konstanten Schmelzpunkt aus absolutem Alkohol umkristallisiert wurde. Es liegt auf der Hand, daß bei dieser Arbeitsweise genaue Werte nicht erhalten werden können.

Dies war erst möglich, als Windaus[3]) die schöne Methode veröffentlichte, mit Hilfe von Digitonin die Sterine quantitativ zu bestimmen. Schüttelt man nämlich eine alkoholische Lösung des Cholesterins mit einer alkoholischen Digitoninlösung, so fällt das Cholesterin quantitativ als Digitonincholesterid aus:

$$\underset{\text{Cholesterin}}{C_{27}H_{46}O} + \underset{\text{Digitonin}}{C_{55}H_{94}O_{28}} = \underset{\text{Cholesterindigitonid}}{C_{82}H_{140}O_{29}}$$

Aus der Menge A des so gebildeten Niederschlages kann man dann den Steringehalt C gemäß folgender Formel berechnen:

$$C = A \cdot 0{,}2431.$$

Die Reaktion ist so scharf, daß es auf diese Weise gelingt, noch 0,0001 g Cholesterin in 1 ccm 90 proz. Alkohol nachzuweisen. Nach Klostermann und Opitz[4]) ist die Verbindung unlöslich in Wasser, Aceton, Essigäther, Benzol, Äther und Petroläther, sehr schwer löslich in Alkohol von 95 Proz., leichter in kochendem, absolutem Alkohol, in Methylalkohol, Eisessig und Pyridin. 100 ccm 95 proz. Alkohol lösen bei 18° 0,014 g, bei 78° 0,16 g des Niederschlages.

Nach J. H. Mueller[5]) beträgt die Löslichkeit von Cholesterindigitonid in 100 ccm Äther bei Zimmerwärme 0,0007 g, in 100 ccm siedendem Wasser 0,0006 g. Der Körper besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich über 240°.

Ebenso wie Cholesterin verhalten sich auch die anderen Sterine gegenüber Digitonin; nur die freien Sterine, bzw. ihre lockeren Additionsverbindungen mit Fettsäuren geben diese Reaktion, nicht aber die Sterinester. Durch direkte Bestimmung des Steringehaltes mittels Digitonin in den ursprünglichen Fetten, sowie durch Ausführung derselben Reaktion nach dem Verseifen kann man auch feststellen, wieviel von den Sterinen im freien Zustande und wieviel als Ester vorliegt. Auf diese Weise wurden von Klostermann und Opitz in der oben zitierten Arbeit, welche auch die physiologischen Eigenschaften des Cholesterins als spezifischen Antikörper für Hämolysine eingehend behandelt, die Speisefette auf ihren Gehalt an freiem und gebundenem Cholesterin untersucht. Die festen tierischen Fette, wie Schmalz, Butter, Talg, Gänsefett enthalten nur freies Sterin; im Oleomargarin kommen geringe

---

1) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 259. — 2) Bömer, Ztschr. f. Nahr. u. Genußm. 1898, **21**, 81, 532; ds. Hdb. Bd. I, S. 261 ff. — 3) Windaus, Ztschr. f. physiol. Chem. 1910, **65**, 110. — 4) Klostermann u. Opitz, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1914, **27**, 715; 1914, **28**, 138. — 5) Mueller, Journ. of Biol. Chem. 1917, **30**, 39.

Sterinestermengen vor, nur Lebertran enthält etwa zur Hälfte gebundenes und zur Hälfte freies Sterin. Im Gegensatz dazu enthalten die pflanzlichen Fette durchweg erhebliche Mengen von Sterinestern, wie nachstehende Tabelle zeigt:

Tabelle 27.
Gehalt pflanzlicher und tierischer Fette an Sterin.

Material	Gesamtsterin Proz.	Freies Sterin Proz.	Gebundenes Sterin Proz.
Pflanzliche Fette			
Palmin	0,08	0,06	0,02
Leinöl	0,42	0,20	0,22
Olivenöl	0,13	0,09	0,04
Rüböl	0,35	0,05	0,30
Mohnöl	0,25	0,23	0,02
Sesamöl	0,55	0,33	0,22
Erdnußöl	0,25	0,19	0,06
Baumwollsaatöl	0,31	0,20	0,11
Tierische Fette			
Schweineschmalz	0,07—0,12	0,07—0,12	—
Butter	0,07	0,07	—
Rindstalg	0,07	0,07	—
Hammeltalg	0,03	0,03	—
Gänsefett	0,04	0,04	—
Oleomargarin	0,11	0,10	0,01
Lebertran	0,52	0,27	0,25
Menschenfett	0,18	0,16	0,02

Durch Kochen der Digitonid-Niederschläge mit Xylol oder Essigsäureanhydrid kann man die reinen Sterine oder ihre Acetate wiedergewinnen. Mit Hilfe von Digitonin haben Marcusson und Meyerheim in einer Reihe natürlicher Fette die Sterinmengen quantitativ bestimmt (vgl. Tabelle 28). Die Arbeitweise war folgende: Es wurde nach Bömer aus dem verseiften Fett das Gesamtunverseifbare mit Äther ausgeschüttelt und dann in alkoholischer Lösung durch wiederholtes Fällen mit alkoholischer Digitoninlösung das Sterin ausgeschieden. Die vereinigten Digitonidniederschläge wurden bei 105° getrocknet und aus dem Gewicht nach der oben angeführten Formel der Steringehalt berechnet. Das Filtrat von den Niederschlägen wurde durch Eindampfen und Wiederaufnehmen in Äther von dem darin unlöslichen, überschüssigen Digitonin befreit.

Wie aus Tabelle 28 hervorgeht, schwankt der Steringehalt der untersuchten natürlichen Fette von 0,03—0,42 Proz.; den höchsten Wert ergab Sesamöl, den niedrigsten Rindertalg. Weiterhin ist ersichtlich, daß die Sterine nicht, wie bisher vielfach angenommen wurde, den Hauptbestandteil des Gesamtunverseifbaren ausmachen. Der Prozentgehalt des Unverseifbaren an Sterinen schwankte bei den untersuchten Pflanzenölen von 33—35 Proz., bei den tierischen Ölen (Tran und Talg) von 8—14 Proz. Mit dem Gehalt der unverseifbaren Anteile an Sterin steht in einem gewissen Zusammenhang ihr optisches Drehungsvermögen. Die Sterine sind stark linksdrehend (siehe oben); dementsprechend sollte das Gesamtunverseifbare um so stärkere Linksdrehung aufweisen, je höher der Steringehalt ist. Tatsächlich kommen aber, wie weiter unten gezeigt werden wird, in dem

Tabelle 28.

Lfd. Nr.	Material	Gesamtunverseifbares Proz.	Gesamtunverseifbares $[\alpha]_D$	Ausbeute an Digitonid Proz.	Aus dem Digitonid berechnet. Steringehalt Proz.	Sterinfreie, unverseifbare Anteile Proz.	Sterinfreie, unverseifbare Anteile $[\alpha]_D$	Sterinfreie, unverseifbare Anteile Jodzahl
	Tierische Fette							
1.	Tran, braun, techn. . .	1,8	+ 1,9	0,62	0,15	1,6	± 0	64,6
2.	Waltran, hellgelb . . .	0,9	— 4,6	0,51	0,13	0,7	+ 1,6	58,0
3.	Rindertalg	0,3	— 12	0,13	0,03	0,2	— 12	—
	Pflanzliche Fette							
4	Erdnußöl	0,3	— 7,3	0,44	0,11	0,16	+ 8	77,5
5.	Rüböl	0,4	—17,8	0,86	0,22	0,15	+ 4,8	58,6
6.	Sesamöl	1,2	+ 52	1,67	0,42	0,6	+ 102	54 5
7.	Cottonöl	0,7	± 0	0,93	0,23	0,4	+ 28,3	—
8.	Sojabohnenöl	0,6	—11,5	1,04	0,25	0,22	+ 9	71,8
9.	Leinöl	1,0	+ 1,0	1,57	0,38	0,6	+ 14,1	56,5
10.	Rizinusöl	0,3	—15,8	0,53	0,13	0,13	+ 5,7	—

Unverseifbaren neben linksdrehenden Sterinen noch rechtsdrehende, zumeist unbekannte Alkohole vor, welche die Linksdrehung der Sterine zum Teil aufheben (wie bei Cottonöl), teilweise sogar Rechtsdrehung des Gesamtunverseifbaren bedingen (Leinöl, Tran und Sesamöl). Besonders auffallend ist die starke, durch Gegenwart von Sesamin bedingte Rechtsdrehung des Sesamölunverseifbaren $[\alpha]_D = + 52^0$). Dieses Verhalten wird in Fällen, in denen Farbenreaktionen versagen, zum Nachweis des Sesamöls verwendet werden können.

Die von den Sterinen und überschüssigem Digitonin befreiten, unverseifbaren Anteile zeigten meist dickölige bis salbenartige Beschaffenheit. Sie bestanden im wesentlichen aus ungesättigten, rechtsdrehenden, nur im Falle des Rindertalgs linksdrehenden Alkoholen, daneben wurden zum Teil geringfügige Mengen von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen. Nur im Unverseifbaren des dunklen Tranes waren beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoffen enthalten. Bemerkenswert ist die außerordentlich starke Rechtsdrehung der von Sterinen befreiten unverseifbaren Anteile des Sesamöls $[\alpha]_D = + 102^0$). In letzteren findet offenbar eine starke Anreicherung des rechtsdrehenden Sesamins statt, das durch Digitonin nicht gefällt wird.

Die Jodzahl der sterinfreien Anteile schwankte bei den untersuchten Fetten von 55—78 (nach Hübl-Waller bestimmt). Nach diesem Verhalten ist das Verfahren von Thoms und Fendler[1]) zum Nachweis geringer Mengen Mineralöl in Leinöl, das auf der Bestimmung der Jodzahl des Gesamtunverseifbaren beruht, in gleicher Weise für die übrigen fetten Öle verwendbar. Da nämlich die von Sterinen befreiten Anteile eine Jodzahl von 55—78 zeigen, muß auch das sterinhaltige Gesamtunverseifbare nahezu das gleiche Jodabsorptionsvermögen aufweisen (Jodzahl der reinen Sterine etwa 68).

2. Unverseifbare Bestandteile gehärteter Fette. Die unverseifbaren Bestandteile gehärteter Fette hat Bömer[2]) geprüft und dabei fest-

1. Thoms u. Fendler, Chem.-Ztg. 1904, **28**, 841. — 2) Bömer, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1912, **24**, 108.

gestellt, daß die Phytosterine von drei gehärteten Pflanzenölen durch den Hydrierungsprozeß weder in ihren Kristallformen noch in den Schmelzpunkten und denen ihrer Acetate verändert waren. Dieser Befund erschien insofern auffällig, als nach Versuchen von Adamla (s. unten) Cholesterin leicht reduziert werden kann und außerdem bei Ausführung der Digitoninprobe nach Marcusson und Schilling, bei welcher die unverseiften Fette direkt mit Digitonin geschüttelt werden (s. S. 297), bei gehärtetem Waltran (Talgol) eine wesentlich geringere Menge Cholesterinacetat erhalten wurde, als bei allen bis dahin untersuchten natürlichen Fetten. Hiernach lag die Annahme nahe, daß beim Härten der Fette auch ein Teil des Cholesterins bzw. Phytosterins hydriert wird, was mit den Bömerschen Feststellungen scheinbar in Widerspruch steht. Zur Klärung wurden von Marcusson und Meyerheim[1]) die unverseifbaren Bestandteile von gehärteten Fetten, die nach verschiedenen Hydrierungsverfahren gewonnen waren, in derselben Weise, wie es vorher bei den natürlichen Fetten beschrieben worden ist, auf unverseifbare Bestandteile und deren Gehalt an Sterinen geprüft. Die hierbei erhaltenen Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 29 aufgeführt.

Tabelle 29.

Lfd. Nr.	Material	Gesamtunverseifbares Proz.	Gesamtunverseifbares $[\alpha]_D$	Ausbeute an Digitonid Proz.	Aus dem Digitonid berechn. Steringehalt Proz.	Sterinfreie unverseifbare Anteile Proz.	Sterinfreie unverseifbare Anteile $[\alpha]_D$	Sterinfreie unverseifbare Anteile Jodzahl
	Tierische Fette							
1.	Talgol	0,9	— 1,9	0,40	0,10	0,7	+ 1,3	56,1
2.	Talgol extra	0,9	— 3,3	0,28	0,07	0,7	—	—
3.	Candelite	0,8	+ 4,7	0,22	0,05	0,7	+ 4,8	—
4.	Candelite extra	0,7	+ 1,4	0,10	0,024	0,64	+ 2,8	—
	Pflanzliche Fette							
5.	Cottonöl E. P. 32°	0,7	— 5,8	0,91	0,22	0,4	+ 6,8	—
6.	Cottonöl E. P. 38°	0,6	± 0	0,59	0,14	0,4	+ 8,1	—
7.	gehärtetes Leinöl	1,0	+ 19,5	0,87	0,41	0,7	+ 19	85,0
8.	gehärtetes Rizinusöl	0,3	— 10,1	0,52	0,13	0,19	+ 5,2	—

Gemäß Tabelle 29 ergaben die untersuchten, gehärteten Fette in der Mehrzahl der Fälle geringeren Steringehalt als die natürlichen Fette der gleichen Art. Weiterhin ergab sich, daß der Gehalt an Sterinen mit zunehmendem Grade der Härtung abnimmt, wie die Reihe des Talgol, Talgol extra, Candelite und Candelite extra erweist. Diese Produkte werden sämtlich aus Tran gewonnen und zeigen bei abnehmender Jodzahl steigenden Erstarrungspunkt (vgl. Tabelle 30).

Die von den Sterinen befreiten Anteile der gehärteten Fette waren hellgelb gefärbt und zeigten dünn- bis dicksalbige Beschaffenheit; ihr Drehungsvermögen war positiv. Aus dem sterinfreien Unverseifbaren von Talgol, Talgol extra, Candelite und Candelite extra war durch Behandeln mit leicht siedendem Benzin in der Kälte und mehrfaches Umkristallisieren aus Normalbenzin ein konstant bei 59,3°—59,8° schmelzender, mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure nicht reagierender, gesättigter Alkohol abscheidbar, welcher

1) l. c.

Tabelle 30.

Material	Jodzahl	Erstarrungs-punkt	Steringehalt Proz.
Waltran (zum Hydrieren verwendet) . . .	114	—	0,13
Talgol	67	31°	0,10
Talgol extra	36	38°	0,07
Candelite	20	42°	0,05
Candelite extra	13	45°	0,02

durch Erhitzen mit Natronkalk nach Buisine[1]) völlig in das Salz einer Säure überführbar war. Der Alkohol gehört somit der aliphatischen Reihe an. Die Lichtbrechungszahl des Alkohols betrug bei 100° 1,4268; offenbar handelt es sich um Octodecylalkohol, welcher auch im festen Waltran nachgewiesen ist.

Daß beim Hydrieren der Fette teilweise eine Veränderung der Sterine erfolgte, geht nicht nur aus den vorstehend angegebenen Mengenverhältnissen hervor, konnte vielmehr noch auf anderem Wege nachgewiesen werden. Es ist gelungen, Hydrierungsprodukte der Sterine unmittelbar zu fassen. Zerlegt man die aus dem Unverseifbaren natürlicher Fette gewonnenen Digitonide nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther durch längeres Kochen mit Xylol, so erhält man in der Regel weiße oder wenig gefärbte, auf dem Wasserbade nicht schmelzende Sterine von starkem Linksdrehungsvermögen zurück ($[\alpha]_D$ schwankte von —20° bis —32°). Bei gleichartiger Behandlung der Digitonidniederschläge von gehärtetem Cottonöl und gehärtetem Leinöl (Nr. 6 u. 7 der Tabelle 29) wurden dagegen auf dem Wasserbade schmelzende, gelb gefärbte Massen von erheblich erniedrigtem Drehungsvermögen gewonnen. Bei ersterem betrug $[\alpha]_D = -16^0$, bei letzterem $+0^0$. Aus diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß beim Härten der genannten Fette ein Teil des Sterins starke Veränderungen erlitten hat. Weiterhin wurde festgestellt, daß aus den unverseifbaren Anteilen des gehärteten Leinöls durch Umkristallisieren überhaupt kein Phytosterin abscheidbar war. Durch mehrfaches Umlösen aus 96 proz. Alkohol wurde dagegen ein konstant bei 75° schmelzender Alkohol gewonnen, welcher nicht die für Phytosterin charakteristische Cholestolreaktion gab; er bildete ein bei 62°—62,5° schmelzendes Acetat. Wahrscheinlich liegt hier ein Hydrophytosterin vor, was sich aber wegen Materialmangels nicht entscheiden ließ. Wurden die aus dem Unverseifbaren des gehärteten Leinöls erhaltenen Digitonide durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zersetzt, so kristallisierte nach dem Erkalten neben geringfügigen Mengen höher schmelzender Stoffe ein bei 102°—105° schmelzender, schneeweißer Körper aus, der sich nicht als ein Acetat, sondern als ein Kohlenwasserstoff erwies und später auch bei der Hydrierung von reinem Phytosterin erhalten wurde (siehe unten).

Abweichend von dem gehärteten Cottonöl Nr. 6 (Tabelle 29) verhielt sich das gleichartige Produkt Nr. 5. Die aus dem Digitonid desselben mit Xylol abgeschiedenen Sterine zeigten in diesem Falle die Eigenschaften der Sterine natürlicher Fette, sie schmolzen nicht auf dem Wasserbade und hatten das

1) Buisine, Monit. scient. 1890, 1127; Holde, Unters. d. Kohlenwasserstofföle 5. Aufl. 1918, S. 703.

Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -22^0$. Der auffällige Unterschied in dem Verhalten der beiden Cottonöle dürfte auf die verschiedenartige Gewinnung zurückzuführen sein. Das Fett Nr. 5 war nach dem Wilbuschewitschschen[1]), das Fett Nr. 6 nach dem Normannschen[2]) Verfahren gewonnen (vgl. S. 200ff). Bei ersterem findet die Härtung unter Druck bei etwa 150^0—160^0 statt, bei letzterem wird ohne Druck, anscheinend bei höherer Temperatur hydriert. Bei Temperaturen von 150^0—165^0 wird nun offenbar das schwierig zu reduzierende Sterin noch nicht angegriffen. Hiermit steht im Einklang, daß nach Untersuchungen von Adamla[3]) Cholesterin erst bei Temperaturen oberhalb 170^0 mit Nickelkatalysator hydriert werden kann.

Aus gehärteten tierischen Fetten (Talgol und Talgol extra) konnten bislang Umwandlungsprodukte des Cholesterins nicht erhalten werden, obwohl nach den in Tabelle 30 angegebenen Mengenverhältnissen nicht daran zu zweifeln ist, daß weitgehende Veränderung des Sterins eintritt. Eine Erklärung für dieses Verhalten wurde in vergleichenden Hydrierungsversuchen gefunden, bei denen einerseits reines Cholesterin, andererseits Phytosterin verwendet wurde.

Aus diesen Versuchen ergab sich, daß sich Phytosterin bei der katalytischen Reduktion weit beständiger erweist als Cholesterin. Während letzteres bereits bei 200^0 zu 75 Proz. verharzt, wird Photosterin bei dieser Temperatur kaum angegriffen. Nach einer Hydrierung bei 250^0 waren aus dem Cholesterin überhaupt keine kristallinischen Hydrierungsprodukte zu erhalten, während Phytosterin beträchtliche Mengen von Kristallen lieferte. Aus den mit Digitonin nicht fällbaren Anteilen derselben konnte durch Umkristallisieren aus 96proz. Alkohol unter Abkühlen auf -20^0 ein Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 102^0—103^0 und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -48^0$ isoliert werden, der sich mit dem aus gehärtetem Leinöl abgeschiedenen Produkt vom Schmelzpunkt 102^0—105^0 als identisch erwies. Nach diesen Versuchen ist es erklärlich, weshalb nicht auch aus Talgol und Talgol extra Umwandlungsprodukte der Sterine isoliert werden konnten; offenbar geht das Cholesterin bei der angewendeten Hydrierungstemperatur in harzige, mit Digitonin nicht fällbare Produkte über.

Diese Versuche geben auch die Aufklärung über den scheinbaren Widerspruch in den Angaben von Bömer und von Marcusson und Meyerheim. Bömer untersuchte hauptsächlich die nach dem Verfahren von Wilbuschewitsch in den Bremen-Besigheimer Ölfabriken hergestellten Erzeugnisse, bei denen infolge der niedrigen Hydrierungstemperatur die Sterine nicht angegriffen werden, was auch von Marcusson und Meyerheim bestätigt wurde. Anderseits konnten die letztgenannten Autoren jedoch an Hand der nach dem Normannschen Verfahren gehärteten Produkte beweisen, daß die Unveränderlichkeit der Sterine beim Hydrierungsprozeß nicht allgemein zutrifft, sondern daß z. B. bei den Talgol- und Linolithprodukten bei anscheinend höherer Hydrierungstemperatur eine recht weitgehende Umwandlung der Sterine stattfindet.

In welcher Weise man die unverseifbaren Anteile der Fette zu ihrer Analyse benutzen kann, wird im folgenden Kapitel Seite 297 ausführlich behandelt werden.

---

[1]) Wilbuschewitsch, Engl. Pat. Nr. 30014/1910; Nr. 15439/1911; Nr. 72/1912; Seifens.-Ztg. 1912, **39**, 574, 638, 1067. — [2]) D.R.P. v. Leprince u. Siveke Nr. 141029 vom 14. Aug. 1902; Chem. Centralbl. 1903, I, 1199. — [3]) Adamla, Inaug.-Diss. Freiburg 1911, S. 12, Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins.

V. Analytisches Verhalten der gehärteten Fette.

Von Dr. M. Hartmann.

a) Die Kennzahlen der gehärteten Öle.

Über das analytische Verhalten der gehärteten Öle, die erst seit verhältnismäßig kurzer Zeit im Handel vorkommen, ist noch wenig veröffentlicht worden. Bömer[1]) hat einige ausführliche Angaben gemacht, dann haben Kreis und Roth[2]) sowie Normann und Hugel[3]) einzelne Fragen behandelt.

Durch die Anlagerung von Wasserstoff gewinnen die Öle und Fette einen ganz anderen Charakter, sie werden entweder schmalz- oder talgartig, und die vegetabilischen gehärteten Fette sind in ihrem Aussehen von tierischen festen Fetten, Schmalz und Talg, oft nicht mehr zu unterscheiden.

Naturgemäß steigt das spezifische Gewicht und der Schmelzpunkt der Öle und Fette mit der Menge des aufgenommenen Wasserstoffs, während die Lichtbrechung entsprechend sinkt. Ellis[4]) beobachtete bei Hydrierungsversuchen im Laboratorium folgende Abnahme der Refraktometerzahl:

Tabelle 31.
Schmelzpunkt und Refraktometerzahl bei gehärteten Ölen.

	Schmelzpunkt	$n_D \cdot 55^0$
Ursprüngliches Öl . . .	—	1,4588
1 Stunde	28,2⁰	1,4577
2 Stunden	31,3⁰	1,4568
3 "	34,3⁰	1,4557
4 "	37,9⁰	1,4549
5 "	40,8⁰	1,4540
6 "	43,8⁰	1,4527
7 "	45,6⁰	1,4518
8 "	47,3⁰	1,4510
10 "	55,9⁰	1,4496

Das spezifische Gewicht kann beinahe das des Tristearins (1,0101 bei 15⁰) erreichen, wie Normann und Hugel bei einem gehärteten Baumwollsaatöl mit der Jodzahl 0 feststellten; sie fanden für dieses Fett das spezifische Gewicht = 0,9999.

Die Herabsetzung der Jodzahl ist die wesentlichste chemische Veränderung, wie auch die von Bömer angegebene Tabelle 32 zeigt.

Da die Jodzahl und der Schmelzpunkt in einem bestimmten, einmal festgestellten Verhältnis zur Refraktometerzahl stehen, kann man beim Betrieb der Ölhärtung die regelmäßige Feststellung der Jodzahl und des Schmelzpunktes entbehren und sich mit der am Zeißschen Butterrefraktometer gemessenen Refraktometerzahl begnügen zur Kontrolle des gewonnenen Härtegrades der Fette. Besitzt z. B. ein Baumwollsaatöl nach der Hydrierung einen Schmelzpunkt von 38⁰, eine Jodzahl von 70 und eine Refraktometerzahl von 46,1 (bei 50⁰ gefunden), so weiß man für die weitere Härtung von Baumwollsaatöl, daß man das Öl auf eine Refraktometerzahl von 46,1 bringen muß, um einen Schmelzpunkt von 38⁰ und eine Jodzahl von 70 zu erzielen.

---

1) Bömer, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1912, **24**, 104. — 2) Kreis u. Roth, Ztschr. f. Nahr.-u. Genußm. 1913, **25**, 81. — 3) Normann u. Hugel, Chem.-Ztg. 1913, **37**, 815; Chem. Umschau 1916, **23**, 131. — 4) Seifens.-Ztg. 1914, **41**, 262.

Tabelle 32.
Eigenschaften und Kennzahlen einiger gehärteter Öle[1]).

Bezeichnung der Öle bzw. Fette		Aussehen (Farbe und Konsistenz)	Schm.-punkt	Erst.-punkt	Diff.-Zahl	Refraktometergrade bei 40°	S.-Z.[2])	V.-Z.	J.-Z.
			nach Polenske bestimmt						
Gambia-Erdnußöl	Rohöl	gelb, flüssig	—	—	—	56,8	1,1	191,1	84,4
Gambia-Erdnußöl	gehärtet	weiß, talgartig	51,2	36,5	14,7	50,1	1,0	188,7	47,4
Gambia-Erdnußöl gehärtet	weich	weiß, schmalzartig	44,2	30,2	14 0	52,3	1,3	188,4	56,5
	mittel	weiß, schmalzartig	46,1	32,1	14,0	50,5	0,9	188,7	54,1
	hart	weiß, talgartig	53,5	38,8	14,7	49,0	1,2	189,0	42,2
Erdnußöl		weiß, schmalzartig	43,7	27,7	14,0	51,7	2,3	191,6	61,1
Sesamöl, gehärtet		weiß, schmalzartig	47,8	33,4	14,4	51,5	0,5	190,6	54,8
Desgl. technisches		weiß, talgartig	62,1	45,3	16,8	(38,4)[3])	4,7	188,9	25,4
Baumwollsaatöl		hellgelb schmalzartig	38,5	25,4	13,1	53,8	0,6	195,7	69,7
Cocosfett	natürlich	weiß, weich	25,6	20,4	5,2	37,4	0,3	255,6	11,8
Cocosfett	gehärtet	weiß, schmalzartig	44,5	27,7	16,8	35,9	0,4	254,1	1,0
Waltran, gehärtet		weiß, talgartig	45,1	33,9	11,2	49,1	1,2	192,3	45,2
Desgl. technisch		hellgelb, talgartig	45,4	33,7	11,7	49,1	1,1	193,0	46,8

Die Kontrolle der Ölhärtung mit dem Zeißschen Butterrefraktometer ist demnach sehr einfach. Das Verdienst, die Beziehungen zwischen der Jodzahl, dem Schmelzpunkt und der Refraktometerzahl ausführlich untersucht und festgestellt zu haben, gebührt Svanoe[4]). Die der Arbeit Svanoes entnommene Abb. 48 zeigt die Abhängigkeit dieser drei Kennzahlen voneinander bei der Härtung von Tran nach den drei Hauptverfahren.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der gehärteten Öle macht — wie bei manchen natürlichen Ölen und Fetten — einige Schwierigkeiten; je nach der Art des Erstarrens der Proben in den U-förmigen Röhrchen tritt das völlige Klarwerden des flüssigen Fettes bisweilen mehr oder weniger undeutlich ein. Das Fett erscheint völlig flüssig, da es sich in dem Röhrchen bewegt, aber es sind noch einzelne Körnchen (Verbindungen von Stearinsäure und anderen gesättigten, höheren Fettsäuren) in der flüssigen Masse, welche diese trübe machen und das Ende des völligen Schmelzens verzögern. Besonders bei der Verwendung von gehärteten Ölen in der Fettindustrie können Fehler bei der Schmelzpunktbestimmung, d. h. praktisch zu hoch gefundene Schmelzpunkte, Anlaß zu Unannehmlichkeiten geben; es ist daher ratsam, zur Feststellung der Konsistenz der gehärteten Öle den Tropfpunkt nach Ubbelohde[5]) zu bestimmen, weil es für die Praxis gleichgültig ist, ob noch winzige Teilchen nicht geschmolzen sind, wenn nur die Hauptmasse flüssig ist.

Im Anschluß hieran sei auf einen anderen Umstand hingewiesen, der zu

1) A. Bömer, Seifens.-Ztg. 1912, **39**, 978. — 2) mg Kaliumhydroxyd für 1 g Fett. — 3) Bei 50° bestimmt. — 4) Svanoe, Inaug.-Diss. Karlsruhe 1916, S. 81 ff.; Ztschr. f. angew. Chem. 1919, **32**, I. 257ff. — 5) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 326.

Mißverständnissen über die Qualität der Fette führen kann. Wenn die gehärteten Öle langsam abkühlen, kristallisieren die Glyzeride der höheren Fettsäuren (Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure) leicht körnig aus der Masse aus, besonders wenn das Fett einen Schmelzpunkt von unter 38°—40° hat. Dies ist die gleiche Erscheinung, die man bei natürlichen, festen Pflanzenfetten, z. B. Palmkernfett beobachtet; erstarrt dieses langsam, ohne daß es gerührt wird, so wird es körnig und die körnig ausgeschiedenen Teile machen sich auch beim Probieren des Fettes auf der Zunge bemerkbar. In gleicher Weise werden ja auch andere Fette, z. B. Butter, körnig, wenn sie langsam ohne Rühren erstarren. Auf die Verwendung der gehärteten Öle zu Margarine und anderen Speisefetten hat die geschilderte Eigenschaft der gehärteten Öle natürlich keinen Einfluß, sobald diese bei ihrer Verarbeitung geschmolzen werden. Sollen die gehärteten Öle direkt als Speisefett benutzt werden, oder ist aus einem anderen Grunde eine völlig gleichmäßige Beschaffenheit der Fette nötig, so läßt sich durch Abkühlen der Fette unter Umrühren der Fehler im Aussehen vermeiden.

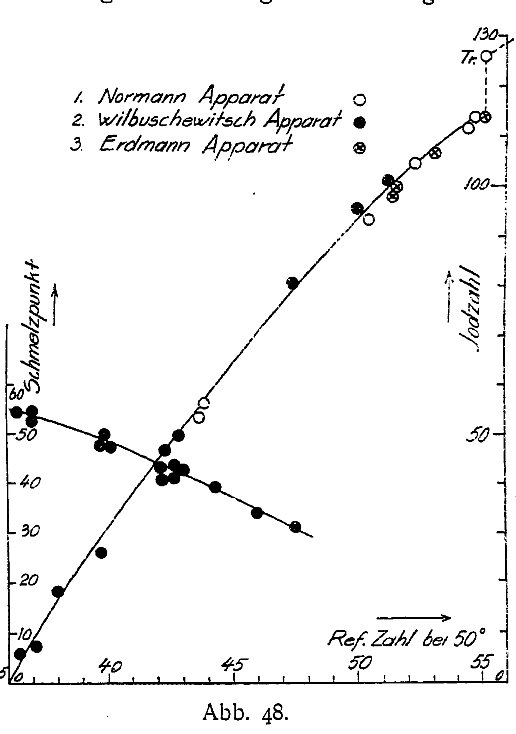


Abb. 48.

Bömer[1]) untersuchte die Schmelzpunktsdifferenz der Glyzeride und der Fettsäuren von Schweinefett einerseits bei Zusatz von Talg, andererseits von gehärteten Pflanzenölen und Tranen. Er fand, daß die Schmelzpunktsdifferenz in beiden Fällen ähnlich ist, allerdings wird sie bei Zusatz von gehärteten Pflanzenölen und Tranen etwas stärker herabgedrückt als bei Zusatz von Talg.

Die Jodzahl sinkt bei den meisten gehärteten Ölen und Fetten, z. B. bei Kokos- und Palmkernfett bis zu etwa 1 herunter, während Trane und die flüssigen vegetabilischen Öle selten bis zu einer Jodzahl unter 5—10 gehärtet werden, weil die Reaktion der Wasserstoffanlagerung gegen das Ende hin langsam verläuft. Die für Speisezwecke bestimmten gehärteten Öle und Fette besitzen meist nur eine Jodzahl von 60—70, entsprechend einem Schmelzpunkt von 37°—40°; sie werden nicht härter gemacht, damit sie leicht verdaulich bleiben.

Bömer hat bei einigen gehärteten Ölen die nach dem Verfahren von Farnsteiner getrennten, festen und flüssigen Fettsäuren näher untersucht und erhielt dabei folgende Ergebnisse:

---

1) Bömer, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1914, **27**, 156.

Tabelle 33.

Kennzahlen der festen und flüssigen Fettsäuren gehärteter Öle[1].

Bezeichnung der Öle und Fette	Feste Fettsäuren		Flüssige Fettsäuren	
	Schmelzp.	Säure-Zahl	Refraktion bei 40°	Jod-Zahl nach Wijs
Gambia-Erdnußöl, Rohöl	—	—	47,6	91,8
Gambia-Erdnußöl, gehärtete Öle, weich	—	—	43,0	86,0
Gambia-Erdnußöl, gehärtete Öle, mittel	—	199,4	43,0	86,7
Gambia-Erdnußöl, gehärtete Öle, hart	—	199,7	42,9	82,9
Erdnußöl	48,9	197,7	44,3	93,4
Sesamöl	56,4	199,5	44,7	88,9
Baumwollsaatöl	45,0	206,8	48,3	115,6
Waltran	—	199,5	44,4	96,0

Nach der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren zu urteilen, scheinen diese beim Härten der Öle und Fette nicht gleichmäßig in Stearinsäure übergeführt zu werden, sondern die Ölsäure scheint langsamer in Stearinsäure überzugehen als die weniger gesättigte Leinölsäure, Linolensäure usw. Mit dieser Beobachtung stimmt die Tatsache überein, daß beim Härten von Tran zunächst hauptsächlich die stark ungesättigten Fettsäuren den Wasserstoff aufnehmen, sodaß z. B. bei einem auf 38° Schmelzpunkt gehärteten Tran die Bromierungsprobe[2] bereits negativ ausfällt. Auch der von der Clupanodonsäure $C_{18}H_{28}O_2$ herkommende Geruch der Trane[3] ist bei einem derart gehärteten Fett verschwunden oder so stark verändert, daß er nicht mehr zu erkennen ist und sich durch Wasserdampf abtreiben läßt, was bekanntlich bei ungehärtetem Tran nicht möglich ist. Auf diese wichtige Veränderung der Trane durch die Hydrierung weist u. a. auch Franz Goldschmidt[4] näher hin.

Normann und Hugel haben ebenfalls gefunden, daß die charakteristische Reaktion der Bromaddition bei gehärtetem Tran nicht mehr eintritt, gleichzeitig aber beobachtet, daß die aus den stark ungesättigten Fettsäuren entstandenen gesättigten Fettsäuren, die Arachin- und Behensäure, sich gut in den gehärteten Ölen nachweisen lassen mit Hilfe der Methode der fraktionierten Fällung von Kreis und Roth[5], welche diese zuerst bei der Untersuchung von gehärtetem Erdnußöl anwandten. Bei gehärtetem Rüböl bestand schon die erste Fällung vorwiegend aus Erucasäure. Sie gaben folgende Vorschrift für den Nachweis von Arachinsäure[6]:

Man verseift 20 g Fett mit 40 ccm alkoholischer Kalilauge (200 g Kalihydrat in 1 Liter Alkohol von 70 Proz.), fügt 60 ccm Alkohol hinzu und säuert mit 50 proz. Essigsäure an; dann werden heiß 1,5 g Bleiacetat in Alkohol (50—100 ccm) gelöst hinzu getan. Nach längerem Stehen, über Nacht oder bei härteren Fetten nach 3 Stunden, werden die abgeschiedenen Bleiseifen durch Kochen mit 5 proz. Salzsäure zersetzt. Die gewonnenen Fettsäuren, etwa 2 g, werden in 50 ccm Alkohol (90 Proz.) durch gelindes

1) A. Bömer, Seifens.-Ztg. 1912, **39**, 979. — 2) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 277. — 3) Vgl. ds. Hdb. Bd. III, S. 533. — 4) Goldschmidt, Chem.-Ztg. 1912, **36**, 946. — 5) Kreis u. Roth, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1913, **25**, 81. — 6) Vgl. auch ds. Hdb. Bd. I, S. 46 und Bd. II, S. 82ff.

Erwärmen gelöst und während 30 Minuten in Wasser von 15° gestellt. Erhält man eine Kristallisation, so werden die Kristalle abgesaugt und noch einmal aus 25 ccm., dann aus 12,5 ccm Alkohol (90 Proz.) umkristallisiert. Bei Anwesenheit von wenigstens 5 Proz. gehärtetem Arachinöl beträgt der Schmelzpunkt der dritten Kristallisation mindestens 70°.

Normann und Hugel haben das Verfahren von Kreis und Roth ein wenig abgeändert; sie lassen die Kaliseife der Fettsäuren nach dem Zusatz von Bleiacetat nicht 3 volle Stunden stehen, sondern nur bis zum Abkühlen durch Wasser auf Zimmertemperatur. Da meist so reichliche Mengen von Fettsäuren vorhanden sind, daß sie sich in 50 ccm Alkohol nicht lösen, nehmen Normann und Hugel 100—150 ccm und lösen die Fettsäuren möglichst schnell auf dem Wasserbad, damit die Arachinsäure sich nicht verestert. Die beim Abkühlen erhaltenen Kristalle werden noch mehrere Male aus immer kleineren Mengen Alkohol umkristallisiert, nur bei schwach gehärteten Ölen genügt nach Normann und Hugel dreimaliges Kristallisieren. Bei harten Fetten kommt es vor, daß Gemische von Fettsäuren mit konstanter Zusammensetzung sich abscheiden und der Schmelzpunkt sich scheinbar nicht mehr ändert. Dann ist es zweckmäßig, ein anderes Lösungsmittel, z. B. Aceton heranzuziehen. So hatten z. B. die Fettsäuren in einem Fall nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 63°, aus Aceton abgeschieden aber einen solchen von 76°.

Die Ergebnisse der Versuche mit gehärteten Tranen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 34.

Schmelzpunkte gehärteter Trane und deren Fettsäuren.

Nr.	Art des gehärteten Fettes	Schmelzpunkt des Fettes	Schmelzpunkt der frakt. Fettsäuren
1.	Waltran A	38°	73,5°
2.	" B	49°	72,0°
3.	" C	29°	70,8°
4.	" D	44°	76,0°
5.	Südsee-Waltran A	44°	72,0°
6.	" " B	51°	72,0°
7.	Isländischer Heringstran	32°	72,8°
8.	Japanischer Dorschtran	39°	73,5°
9.	Robbentran	45,6°	69/70°
10.	Mischung von 1/2 Talg und 1/2 gehärtetem Tran	—	74,0°

Es scheinen danach Trane (Nr. 9) vorzukommen, welche von der Regel abweichen, daß man nur auf die Gegenwart von gehärteten Ölen (Tran, Rüböl, Erdnußöl) schließen kann, wenn sich aus dem zu prüfenden Fett nach dem Verfahren von Kreis und Roth Fettsäuren abscheiden lassen mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°.

Gehärtete Trane und gehärtetes Rüböl unterscheiden sich von anderen Hartfetten durch ihren größeren Gehalt an Behensäure und anderen Säuren von höherem Molekulargewicht als Stearinsäure. Diese Tatsache läßt sich, wie Normann und Hugel[1]) gezeigt haben, zum Nachweis von Rüböl oder Tran in Talg verwenden. Durch fraktionierte Kristallisation der höheren

1) Normann und Hugel, Chem. Umschau 1916, **23**, 131, vgl. auch ds. Hdb. S. 286 unten.

Fettsäuren und Bestimmung der Neutralisations- bzw. Verseifungszahl von der am schwersten löslichen Fraktion kann man auch reines, gehärtetes Rüböl von reinen Trantalgen unterscheiden, weil ersteres wesentlich größere Mengen an Behensäure enthält. Die Methode ist aber nicht mehr brauchbar zur Unterscheidung von gehärteten Rübölen und Tranen, sobald Mischungen gehärteter Fette oder mit anderen Hartfetten vorliegen. Zum Nachweis, ob in solchen Fällen das Fett gehärtetes Rüböl oder einen gehärteten Tran enthält, gibt Grün[1]) ein Verfahren an. Er benutzt dazu die Tatsache, daß nur die Trane, bzw. die aus diesen erzeugten Hartfette Fettsäuren von niedrigerem Molekulargewicht als Palmitinsäure enthalten, während das Rüböl und sein Härtungsprodukt keine solche Fettsäure enthält. (Eine Differenzierung von gehärtetem Rüböl und gehärtetem Tran durch die Cholesterin-Phytosterinprobe ist nicht möglich, weil die Sterine bei der Hydrierung unter Bildung von γ-Cholestanol, Dihydrophytosterin usw. reagieren und überdies das Cholesterin aus Tran neben Phytosterin aus Pflanzenfetten ohnehin nicht erkennbar wäre.)

Der Nachweis der Fettsäuren von niedrigerem Molekulargewicht als Palmitinsäure wird von Grün auf folgende Weise ausgeführt: „Man verwandelt einen Teil des zu untersuchenden Fettes — am besten nicht weniger als 100 g — in die Methylester, was am einfachsten durch Umesterung des neutralen Fettes geschieht. Die Umesterung oder Alkoholyse der hochgehärteten Fette geht zwar weniger glatt als die der Weichfette und Öle, läßt sich aber immerhin durch mehrstündiges Erhitzen des Fettes mit einem Mehrfachen seines Gewichtes an Methylalkohol, dem 1—2 Proz. konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt werden, erzielen. In kritischen Fällen setzt man noch ein Fettlösungsmittel zu. Die Methylester werden nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols, Auswaschen der Schwefelsäure und Trocknen fraktioniert. Man destilliert im Vakuum von etwa 3—4 mm bis ungefähr ein Viertel der Menge übergegangen ist. Das Destillat wird ein zweites Mal destilliert und wieder nur das erste Viertel vom Übergehenden aufgefangen. Von dieser Fraktion, welche die Fettsäuren von niedrigerem Molekulargewicht bzw. deren Ester angereichert enthält, bestimmt man nun die Verseifungszahl und berechnet aus derselben das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren. Selbstverständlich kann man auch die Esterfraktion zuerst verseifen und die Fettsäuren abscheiden, worauf die Neutralisationszahl der Fettsäuren und gegebenenfalls auch der Schmelzpunkt oder andere physikalische Kennzahlen bestimmt werden.

Neben dieser Operation wird die Anreicherung der Fettsäuren von höherem Molekulargewicht als Stearinsäure durch fraktionierte Kristallisation des Fettsäurengemisches durchgeführt. Man kann dafür an Stelle des ursprünglichen Fettes den Rückstand von der Fraktionierung der Methylester benützen. In diesem Rückstand sind ja die höheren Fettsäuren bereits angereichert. Noch vorteilhafter ist es, wenn man einen Schritt weiter geht und bei der fraktionierten Destillation nach Abtrennung des ersten Viertels etwa die Hälfte des Rückstandes (oder auch mehr) abdestilliert, den dann noch verbleibenden Rückstand — etwa $^1/_4$ oder $^1/_3$ der ursprünglichen Menge — verseift und das Fettsäurengemisch fraktioniert kristallisieren läßt. In diesem Falle genügt schon einmaliges Umkristallisieren.

---

1) Grün, Chem. Umschau 1919, **26**, 101.

Grün erläutert dieses Verfahren an Hand einiger, von ihm durchgeführten Beispiele, welche zeigen, daß sich die Trane und die Hartfette aus Tranen auch — bis zu einem gewissen Grade — untereinander unterscheiden lassen. Die einen enthalten mehr Säure von ausnehmend hohem Molekulargewicht, die anderen wiederum mehr niedrigere Säuren. Setzt man die Menge der Fettsäurefraktionen von höchstem Molekulargewicht ins Verhältnis zur Menge der Fraktionen von niedrigstem Molekulargewicht, so erhält man Verhältniszahlen, welche ein recht brauchbares Mittel zur Unterscheidung der Transorten abgeben könnten, wenn man sie nach einem konventionell auszugestaltenden Verfahren bestimmt.

Die oben angegebene Methode zur Unterscheidung des gehärteten Rüböls von gehärteten Tranen ist absolut zuverlässig, da Rüböl niemals eine Säurefraktion mit einer höheren Neutralisationszahl als 201 ergibt. Etwas erschwert wird das Verfahren bei Anwesenheit eines Fettes der Kokosölgruppe, welches sich aber durch den hohen Gehalt an Capryl- und Laurinsäure nachweisen läßt. Außerdem würde in diesem Falle bereits die erste Esterfraktion im wesentlichen aus Laurinsäure statt aus Myristin- und Palmitinsäure bestehen.

Meigen und Ellmer[1]) untersuchten hydrierten Lebertran und fanden außer Palmitin- und Stearinsäure beträchtliche Mengen Arachinsäure und in geringerer Menge Behensäure.

Über die Art der entstehenden Glyzeride beim Härten der Öle und Fette hat Bömer noch weitere Untersuchungen gemacht und auf die große Zahl von möglichen gemischten Glyzeriden hingewiesen, deren Isolierung nach seinen Erfahrungen bei der Reindarstellung der Glyzeride der natürlichen Öle und Fette ihm nahezu unmöglich erscheint. Er hat sich daher zunächst nur mit der Frage befaßt, ob tatsächlich beim Härten von pflanzlichen Ölen Tristearin entsteht. Dies konnte er bei einem Erdnußöl mit einem Schmelzpunkt von 53,5^0 nachweisen, indem er das harte Fett 19 mal aus Äther umkristallisierte und von den Fettsäuren der neunzehnten Kristallisation den Schmelzpunkt bestimmte; er betrug 68,6^0. Bömer schätzte die Menge des Tristearins in dem gehärteten Erdnußöl auf 2—3 Proz.

Die Polenskesche Differenzzahl (vgl. Tab. 32) ist nach den Untersuchungen von Bömer bei stärker gehärtetem Tran, welcher auch äußerlich dem Rinds- oder Hammeltalg ähnelt, ungefähr der dieser natürlichen Fette gleich, während bei mittelhart gemachten Pflanzenölen (Erdnußöl, Sesamöl) die Differenzzahl wesentlich niedriger ist, als die von Schweineschmalz. Besonders auffallend ist die hohe Differenzzahl bei gehärtetem Kokosfett; ein von Bömer untersuchtes Kokosfett, welches im natürlichen Zustand einen Schmelzpunkt von 25,6^0 und einen Erstarrungspunkt von 20,4^0 hatte, zeigte nach dem Härten (Jodzahl 1) einen Schmelzpunkt von 44,5^0, dagegen einen Erstarrungspunkt von nur 27,7^0. Die Differenzzahl war also durch die Hydrierung von 5,2 auf 16,8 gestiegen.

Die Verseifungszahl der gehärteten Öle und Fette weicht kaum von der der entsprechenden Rohöle ab und ebenso ändert sich der Gehalt an freien Fettsäuren beim Härten praktisch nicht. Wesentlich größer ist die Änderung der Acetylzahl; so fanden Normann und Hugel, daß beim Härten von Rizinusöl die Acetylzahl von 156 auf 102, in einem anderen

1) Ellmer, Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1909.

Falle auf 131 gesunken war, ein Zeichen, daß dabei die Hydroxylgruppen mehr oder weniger abgespalten werden.

Nach Normann[1]) versagen die Methoden der Acetylzahlbestimmung bei den gehärteten Fetten dadurch, daß sich die acetylierten Fettsäuren in warmem Alkohol (in kaltem sind sie unlöslich) sehr leicht verändern und dadurch viel zu hohe Werte liefern. Er schlägt daher folgende Änderung vor:

Man wäge etwa 2 g klares Fett oder Öl auf Milligramme genau in ein Verseifungskölbchen ab, füge 4 bis 6 ccm Essigsäureanhydrid hinzu und koche am Rückflußkühler eine halbe bis eine Stunde lang. Danach bringe man den Kolben bis an den Hals in ein Wasser- oder Dampfbad und leite durch ein Glasröhrchen, welches den Kolbeninhalt gar nicht zu berühren braucht, einen kräftigen Strom Kohlensäure, Wasserstoff oder bei nicht oxydierbaren Fetten Luft (vielleicht eignet sich auch Leuchtgas) hindurch. In höchstens einer halben Stunde ist sämtliches Essigsäureanhydrid verjagt. Man verdünnt nun den Kolbeninhalt mit etwas Äther, fügt einige (etwa 5) ccm Wasser hinzu, neutralisiert mit einigen Tropfen wässeriger Lauge etwa noch vorhandene Spuren Essigsäureanhydrid und die freien Fettsäuren, verseift mit 50 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge in der üblichen Weise und titriert mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurück. Das verbrauchte Kali wird in üblicher Weise berechnet. Die erhaltene Zahl gibt an, wieviel Kali zur Verseifung des Glyzerinesters und des gebildeten Essigesters verbraucht ist. Zieht man von dieser Zahl die als bekannt vorausgesetzte oder doch leicht zu bestimmende Verseifungszahl bei neutralen Fetten oder die Esterzahl bei säurehaltigen Fetten ab, so bleibt eine Zahl übrig, welche angibt, wieviel Kali den in der ursprünglichen Fettmolekel vorhandenen, freien Hydroxylgruppen entspricht. Diese Zahl nennt Normann Hydroxylzahl, zum Unterschied von der Azetylzahl, welche sich nicht auf das ursprüngliche Öl, sondern auf dessen azetylierte Fettsäuren bezieht.

Diese Bestimmung geht bedeutend rascher als die der Acetylzahl und ist in etwa zwei Stunden beendigt.

Einige Beispiele zeigt folgende Tabelle 35.

Tabelle 35.

Bestimmung der Hydroxylzahl bei gehärteten Fetten.

	Esterzahl		Gesamtesterzahl des acetyl. Fettes		Hydroxylzahl
	gef.	Mittel	gef.	Mittel	
Rizinusöl	179,3 178,8	179,05	340,2 341,5	340,8	340,8 — 179,05 161,75
Rizinusöl gehärtet, F. 80,8°, Jodzahl 4,9	179,6 179,9	179,75	279,8 279,2	279,5	279,5 — 179,75 99,75
Waltran A	188,9 188,9	188,9	211,0 210,7	210,85	210,85 — 188,9 21,95
Waltran B, gehärtet, F. 35,8°, Jodzahl 81,6	185,7 186,5	186,1	195,0 195,0	195,0	195,0 — 186,1 8,9

1) Normann, Chem. Revue 1912, **19**, 205.

Fokin[1]) hat vorgeschlagen, zur Analyse ungesättigter organischer Verbindungen die Wasserstoffzahl heranzuziehen. Er versteht darunter die Anzahl Kubikzentimeter Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck, welche mit 1 g der betreffenden Substanz in Reaktion tritt. Die Ermittlung der Wasserstoffzahl wird in der Weise ausgeführt, daß man die in Alkohol gelöste Substanz nach Entfernung sämtlicher Luft aus dem Gefäß durch Evakuieren bei Gegenwart einer Kontaktsubstanz (molekulares Platin) mit Wasserstoff schüttelt und den Wasserstoffverbrauch feststellt. Fokin untersuchte ungesättigte Verbindungen der Fettreihe, die alle mehr oder weniger leicht mit Wasserstoff reagierten, während das bei zyklischen Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur mit normalem Druck in der Regel nicht der Fall war. Die Charakterisierung von ungesättigten Verbindungen der Fettreihe gelang Fokin auf diese Weise auch in den Fällen, in welchen die Methoden von v. Hübl und von Wijs versagten, z. B. bei der Maleïnsäure, Aconitsäure und Citraconsäure.

Bedford[2]) führte die Wasserstoffzahl in die Analyse ungesättigter Verbindungen ein und bezeichnete die Prozente Wasserstoff, die eine ungesättigte, organische Verbindung der Theorie nach anlagern kann, als ihre Wasserstoffzahl. Es leuchtet ein, daß dieselbe ein Mittel zur Feststellung des Härtungsgrades sein kann. Kennt man beispielsweise die Wasserstoffzahl eines Tranes, d. h. weiß man wieviel Prozent Wasserstoff ein ungehärteter Tran bis zur quantitativen Härtung aufzunehmen imstande ist und untersucht nun, wieviel Wasserstoff der gehärtete Tran noch zu absorbieren vermag, so ist das Verhältnis dieser beiden Wasserstoffzahlen ein direkter Messer des Härtungsgrades. Wasserstoffzahl und Jodzahl müssen demnach in Beziehung stehen. Je größer die Wasserstoffzahl ist, um so höher muß auch die Jodzahl sein. Die Wasserstoffzahl ist eine Kennzahl, deren Bestimmung zur Identifizierung gehärteter Öle bisher nicht üblich war, woran wohl die etwas umständliche Art der Bestimmung schuld sein dürfte.

b) Besondere Reaktionen der gehärteten Öle.

Bömer hat einige vegetabilische und ein tierisches, gehärtetes Fett nach seiner bekannten Methode auf Phytosterin und Cholesterin untersucht.

Tabelle 36.
Eigenschaften der Sterine einiger gehärteter Öle[3]).

Bezeichnung der Öle	Gehalt an Sterinen	Kristallform	Schmelzpunkte (korrig.)	
			Alkohol	Acetat
Erdnußöl	0,4 Proz.	Typische Kristallformen der Phytosterine	132,0°	128,6°
Sesamöl	1,9 "		138,7°	128,5°
Baumwollsaatöl	1,6 "		137,9°	126,3°
Waltran	0,2 "	—	149,7°	—

Die Bömersche Phytosterinacetatprobe gestattet also auch bei gehärteten Ölen und Fetten das Erkennen des pflanzlichen Ursprungs des

1) Fokin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1908, **40**, 700; Journ. chem. soc. 1908, **94**, II, 637; Ztschr. f. analyt. Chem. 1909, **48**, 337ff. — 2) Bedford, Inaug.-Diss. Halle 1906, 29—42. — 3) A. Bömer, Seifens.-Ztg. 1912, **39**, 979.

Fettes oder den Nachweis von Beimengungen von pflanzlichen in tierischen Fetten (vgl. übrigens Seite 297ff.).

Sehr verschieden ist der Einfluß der Hydrierung auf die Farbenreaktionen der Öle und Fette. Die Baudouinsche Reaktion[1]) tritt bei Sesamöl nach dem Härten ebenso deutlich ein, wie beim Rohöl. Die harten Fette löst man in Petroläther unter schwacher Erwärmung auf und setzt erst dann Furfurollösung und Salzsäure zu; nötigenfalls erwärmt man das Ganze nochmals durch Einstellen in ein lauwarmes Wasserbad.

Auch die Soltsiensche Zinnchlorürreaktion[2]) bleibt bei gehärtetem Sesamöl verwendbar. Kreis und Roth haben ohne Schwierigkeiten das Sesamin aus gehärtetem Sesamöl abgeschieden.

Die Halphensche Reaktion[3]) versagt bei gehärtetem Baumwollsaatöl vollständig, aber die Hauchecornesche Reaktion[4]) mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 bleibt noch gut verwendbar.

Die Becchische[5]) Reaktion (Braunfärbung mit Silbernitrat) tritt nach Normann und Hugel nur bei schwach gehärtetem Baumwollsaatöl deutlich ein, bei härteren Fetten fällt sie dagegen meist sehr undeutlich aus.

Cl. Grimme[6]) hat die Farbenreaktionen von gehärteten Tranen sehr eingehend geprüft und kommt anfangs zu folgendem Resultat: „Die gehärteten Trane geben sehr charakteristische Farbenreaktionen, deren Farbe mit dem Grad der Härtung abnimmt, jedoch stimmen sie mit den in der Literatur angegebenen Farbenreaktionen für die einzelnen Tranarten nicht überein, sodaß kein Rückschluß auf die Herkunft des Ausgangstranes gemacht werden kann".

In einer neueren Arbeit teilt Grimme[7]) dann weitere Resultate seiner Untersuchungen über den Nachweis von Tran in gehärteten Fetten mit und zwar fand er mehrere Farbenreaktionen, die sowohl die natürlichen als auch die gehärteten Trane zeigen und die somit wohl zu ihrem Nachweis herangezogen werden können. Er untersuchte 4 Proben gehärteter Trane der Ölwerke Germania und 2 Proben, die aus einer norwegischen Fabrik stammten. Er stellte sich hierzu 5proz. Lösungen der Trane in einem Gemisch von gleichen Teilen Benzin und Xylol her, schüttelte je 5 ccm derselben mit den in der Tabelle 37 angegebenen Reagentien kräftig durch und beobachtete die Färbung nach 5 Minuten langem und 1stündigem Stehen. Aus der Tabelle ersieht man, daß sämtliche Reaktionen wohl brauchbar sind zum Nachweis, ob in gehärteten Fetten sich Trane befinden oder nicht. Die letzte der in folgender Tabelle aufgeführten Reaktionen mit Jod-Schwefelsäure ist wohl geeignet, Trane in gehärteten Fetten nachzuweisen. Leider haftet ihr der Nachteil an, daß sie mit zunehmender Härtung an Intensität verliert.

Wohl die deutlichste und sicherste Farbenreaktion zum Nachweis der Trane ist die Tortelli-Jaffesche[8]) Reaktion. Die beiden Autoren haben die Farbenreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure, sirupartiger Phosphorsäure und Chlorgas untersucht und kommen zu dem Schluß, daß alle diese Reaktionen nicht als spezifisch für Trane von Seetieren betrachtet werden können. Sie werden verursacht durch Verunreinigungen oder Umwandlungs-

---

1) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 279. — 2) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 280. — 3) Vgl. ds. Hdb. Bd. II, S. 256. — 4) Vgl. ds. Hdb. Bd. II, S. 33. — 5) Vgl. ds. Hdb. Bd. II, S. 258. — 6) Cl. Grimme, Chem. Rev. 1913, **20**, 129. — 7) Cl. Grimme, Chem. Rev. 1913, **20**, 155. — 8) Tortelli-Jaffe, Chem. Ztg. 1915, **39**, 14.

produkte, die sich auch in anderen Ölen und Fetten pflanzlichen Ursprungs oder von Landtieren finden können. Daher schlagen die beiden Autoren zur Identifizierung von Tranen der Seetieröle ein chemisches Verfahren vor, das sich auf die Unlöslichkeit ihrer Bromierungsprodukte in Äther gründet. Sie fanden eine Reaktion, die tatsächlich nur durch spezifische Bestandteile der Trane der Seetiere bedingt ist. Sie tritt nicht nur bei sämtlichen, dieser Gruppe angehörenden Tranen auf, ganz gleich, welches ihre Natur, Alter und Reinigungsmethode ist, sondern erscheint auch bei allen hydrierten Tranen, aber weder bei irgendwelchen Pflanzenölen noch bei Fetten von Landtieren. Die Reaktion beruht darauf, daß die Trane einen chromogenen Stoff enthalten, der sich bei der Hydrierung nicht verändert. Auf diesen wirkt Brom unter gewissen Bedingungen als Auxochrom, indem es ihn in einen Farbstoff verwandelt, der die Chloroformlösung des zu prüfenden Öles grün färbt. Die Ausführung der Reaktion ist folgende:

In einem graduierten Glaszylinder mit Fuß und eingeschliffenem Stöpsel von etwa 15 mm Durchmesser und 15 ccm Inhalt gießt man 1 ccm des Tranes, 6 ccm Chloroform und 1 ccm eisgekühlter Essigsäure. Man mischt, bis eine homogene Mischung vorliegt, fügt 40 Tropfen 10 proz. Bromlösung in Chloroform hinzu, mischt einen Augenblick gut durch und stellt das Glas auf ein Stück Papier. Gehört das analysierte Fett zur Gruppe der Trane von Seetieren, so geht es innerhalb einer Minute durch einen rosigen Schein in eine grüne Färbung über, die nach und nach klarer und intensiver wird und länger als eine Stunde schön intensiv bleibt. Ungereinigte, dunkle Trane reinigt man zweckmäßig vorher, da sie die Reaktion sonst undeutlich geben. Zum mindesten sind sie vorher zu entwässern, da die Gegenwart von Wasser die Reaktion erschwert. Versuche mit hydrierten Tranen, Pflanzenfetten und Landtierölen ergaben folgendes Resultat:

1. Hydrierte Trane nehmen ohne Ausnahme schnell und sicher eine smaragdgrüne Färbung an.

2. Pflanzenöle bleiben einige Minuten unverändert, werden dann leicht gelblich und nach mehreren Stunden dunkelgelb bis braun.

3. Öle von Landtieren werden schnell gelblich oder leicht bräunlich und ergeben — aber nur in vereinzelten Fällen — einen vorübergehenden leichten, grünlichen Reflex, der aber von der smaragdgrünen Farbe der hydrierten Trane wohl zu unterscheiden ist. Hydrierte Seetiertrane sind mit dieser Probe noch in Mischungen nachweisbar bei Mengen von 5 Proz., z. B. in Margarine.

J. Prescher[1]) hat die Untersuchungen von Tortelli und Jaffe nachgeprüft und kommt zu folgendem Resultat. Bei deutlich positivem Ausfall der Torteli-Jaffeschen Reaktion liegen gehärtete Tranfette vor, wenn zugleich entweder die Kreis-Rothsche Probe auf Arachinsäure oder die Cholesterin-Acetat-Probe positiv ausfällt.

Buttenberg und Angerhausen[2]) analysierten mehrere gehärtete Trane und stellten deren Kennzahlen fest. Die Tortelli-Jaffesche Reaktion war stets positiv, Nickel aber außer in einem Seifentran nicht nachweisbar.

Erdnußöle und daneben auch Rüböle können zugegen sein bei gleichzeitig positivem Ausfall der Kreis-Rothschen Probe und der Phytosterinacetatprobe.

---

1) J. Prescher, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. **30**, 357–361. — 2) Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1919, **38**, 199.

Tabelle 37. Farbenreaktionen natürlicher und gehärteter Trane[1]).

Zugesetztes Reagenz	Färbung der Schichten	Natürlicher Waltran	Gehärtete Trane (Ölwerke Germania)				Gehärtete Trane (Norweg. Fabrik)	
1 ccm konzentrierte Schwefelsäure	Säure Fettlösung	dunkelrot hellbraun	braun gelb	cherryfarben gelb	cherryfarben hellgelb	gelb hellgelb	gelb farblos	gelb farblos
1 ccm 70 proz. Schwefelsäure . .	Säure Fettlösung	braun —	hellbraun —	hellbraun —	gelb —	gelb —	gelb —	gelb —
1 ccm 20 proz. Schwefelsäure . .	Säure Fettlösung	rosa —	rosa —	rosa —	hellrosa —	hellrosa —	ganz schwach rosa —	farblos —
1 ccm Essigsäureanhydrid, dann 10 Tropfen konzentrierte H_2SO_4	Säure Fettlösung	dunkelbraun helloliv	dunkelbraun graugrün	braun graugrün	braun graugrün	braun graugelb	hellbraun graugelb	hellbraun graugelb
1 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure u. rauchender Salpetersäure	Säure Fettlösung	rotbraun gelb	rotbraun gelb	rotbraun gelb	braun gelb	braun gelb	hellbraun gelb	hellbraun gelb
Nach 1/2 Stunde mit Wasser verdünnt	Säure Fettlösung	— stark gelb	— gelb	— gelb	— hellgelb	— hellgelb	— hellgelb	— hellgelb
5 Tropfen einer mit Bichromat kalt gesättigten konzentr. Schwefelsäure, nach 5 Min. 5 ccm Wasser	Säure Fettlösung	gelb braun-schwarz	gelb braun-schwarz	gelb braun	gelb braun	gelb braun	gelb braun	gelb braun
10 Tropfen rauchende Salpetersäure Nach 1/2 Stunde mit Wasser verdünnt	Emulsion Säure Fettlösung	rotbraun — oliv, dann gelb	braunrot — hellbraun, dann gelb	braunrot — hellbraun, dann gelb	braunrot — hellbraun, dann gelb	braunrot — gelb	braunrot — gelb	braunrot — gelb
1 ccm konzentriertes Königswasser	Säure Fettlösung	— braungelb	— braungelb	— braungelb	— braungelb	— braungelb	— braungelb	— braungelb
Nach 1/2 Stunde verdünnt mit Wasser	Säure Fettlösung	— braungelb	— braungelb	— braungelb	— braungelb	— braungelb	— braungelb	— braungelb
1 ccm konz. Schwefelsäure + 1 Tropfen Jodtinktur	Säure Fettlösung	— violettrot	— violettrot	— violettrot	— violettrot	— violettrot	— violettrot	— violettrot

1) Cl. Grimme, Chem. Rev. 1913, **20**, 156.

Für die Anwesenheit von Sesamöl ist die Reaktion von Soltsien und Baudouin beweisend.

Eine auffallend niedrige Verseifungszahl spricht für Rüböl.

Gehärtete Kokos- und Palmkernfette erkennt man an der hohen, über 230 liegenden Verseifungszahl sowie an der dem Rohfett eigenen Reichert-Meissl-Zahl und Polenske-Zahl.

Für Rizinusöl ist die Hydroxylzahl maßgebend.

Baumwollsamenöl läßt sich mit Sicherheit feststellen mit Hilfe der Reaktion von Becchi[1]) und Hauchecorne[2]).

Grün und Janko[3]) haben festgestellt, daß gehärtete Trane und Tranfettsäuren auch in größter Verdünnung mit anderen Fetten noch die Tortelli-Jaffesche Reaktion zeigen.

Zur Bestimmung des in gehärteten Fetten enthaltenen Glyzerins, dessen Gehalt man im allgemeinen aus seiner Esterzahl berechnet, haben Normann und Hugel[4]) die hauptsächlich in Frage kommenden Glyzerin-Bestimmungsmethoden bei gehärteten Tranen und Ölen ausgeführt und die erhaltenen Resultate untereinander und mit den aus der Esterzahl errechneten verglichen. Die Resultate sind in folgender Tabelle 38 zusammengestellt.

Tabelle 38.
Glyzerinbestimmung in gehärteten Fetten nach verschiedenen Methoden.

	Esterzahl	Glyzerin-gehalt aus Esterzahl Proz.	Bichromat-methode Proz.	Willstätter u. Madinaveitia Proz.	Azetin-methode Proz.
gehärtetes Leinöl A . .	178,4	9,79	9,77; 9,68 9,68	10,38	—
gehärtetes Leinöl B . .	176,7	9,7	10,05	10,15	8,7
gehärtetes Leinöl C . .	179,1	9,82	—	9,9	8,3; 8,26
stark saures geh. Leinöl	84,5	4,7	4,8	5,2; 5,6	—
gehärteter Waltran . .	184,0	10,05	10,15; 10,18	10,02	—
Rindertalg	198,0	10,8	10,9	9,9	—
rohes Leinöl	189,5	10,3	—	10,07; 10,22	—

Beide Autoren kommen zu dem Resultat, daß zur Glyzerinbestimmung in gehärteten Fetten die Berechnung aus der Esterzahl im allgemeinen zulässig und zuverlässig ist. Sollte eine direkte Glyzerinbestimmung erwünscht sein, so wendet man zweckmäßig die Bichromatmethode oder die Willstättersche Methode an, erstere namentlich in der Abänderung von Steinfels[5]).

Von besonderer Bedeutung für den Nachweis von gehärteten Ölen und

1) Vgl. ds. Hdb. Bd. II, S. 258. — 2) Vgl. ds. Hdb. Bd. II, S. 33. — 3) Grün u. Janko, Seifenfabrikant, **35**, 253. — 4) Normann u. Hugel, Chem. Rev. 1916, **23**, 45. — 5) Steinfels, Seifens.-Ztg. 1915, **42**, 721.

Fetten sind die Reste von Katalysator, welche darin zurückbleiben können. Im Fabrikbetrieb werden zurzeit wohl ausschließlich Nickel-Katalysatoren verwendet und kommt es demgemäß bei den gehärteten Fetten meist auf den Nachweis von Nickel an.

Bei einem an sich guten Ölhärtungsverfahren und einem gut geleiteten Betrieb dürfen nur Spuren von Nickel in den gehärteten Ölen und Fetten zurückbleiben. In der Regel wird der Nickelkatalysator durch Filtrieren beseitigt. Die freien Fettsäuren der Öle und Fette bilden bei Gegenwart von Wasserstoff keine erheblichen Mengen von Nickelseife, wie dies auch Erdmann[1]) beobachtet hat, der der Ansicht ist, daß die Nickelseifen erst beim Abkühlen des Fettes und nach dem Abstellen der Wasserstoffzuleitung, also durch den Zutritt von Luftsauerstoff entstehen. Normann und Hugel[2]) haben etliche gehärtete Öle auf ihren Nickelgehalt untersucht und dabei in gehärtetem Baumwollsaatöl und Palmkernfett im allgemeinen 0,01—0,03 mg Ni in 1 kg Fett gefunden, nur in zwei Fällen 0,1 bzw. 0,2 mg Ni in 1 kg Fett. In technischen Fetten (Tran und Baumwollsaatöl) ergaben sich 1—3 mg Ni in 1 kg hydriertem Fett.

Die Mengen von Nickel sind außerordentlich gering im Vergleich zu den Mengen, welche beim Kochen von Speisen in Nickelgeschirr in die Nahrungsmittel übergehen können. So hat Ludwig[3]) und K. B. Lehmann[4]) viel erheblichere Mengen von Nickel in Speisen gefunden (3—127 mg in 1 kg der betr. Speisen), welche in Nickelgeschirren zubereitet waren. Da das Nickelgeschirr als völlig einwandfrei in hygienischer Beziehung gilt, ist anzunehmen, daß auch die Spuren von Nickel in den gehärteten Ölen hygienisch unbedenklich sind. Bisher ist nichts bekannt geworden über irgendwelche Gesundheitsschädigungen durch den Genuß von gehärteten Ölen.

Eine andere Frage ist natürlich die nach der Verdaulichkeit der gehärteten Fette. Dieses Thema ist von vielen Forschern bearbeitet worden, so u. a. von Lehmann[5]). Den evtl. Nickelgehalt hält auch er für durchaus unschädlich. Auf Grund seiner Versuche an Hunden und Menschen kommt Lehmann zu dem Resultat, daß keine Bedenken bestehen, die gehärteten Fette der menschlichen Ernährung nutzbar zu machen. Er hält sie unseren tierischen und pflanzlichen Speisefetten vollständig gleichwertig. Thoms und Müller[6]) fanden bei ihren Versuchen mit gehärtetem Baumwollsamen-, Sesam- und Erdnußöl ebenfalls keine schädigenden Wirkungen, aber sie raten dazu, die Fette nicht über einen Schmelzpunkt von 37⁰ hinaus zu härten, da sie sonst durch den talgartigen Geschmack Völlegefühl im Magen und ähnliche Störungen hervorrufen. Die Untersuchungen von Rost[7]) decken sich in ihren Resultaten im wesentlichen mit den Angaben von Lehmann.

Übrigens hat das gehärtete Rizinusöl seine purgative Wirkung vollkommen verloren und kann unbedenklich als Speisefett verwendet werden.

Für den Nachweis von Nickel in Fetten und Ölen hat sich unter Benutzung der von Bömer sowie Normann und Hugel angegebenen Verfahren folgende Methode[8]) als zweckmäßig erwiesen:

---

1) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 1913, **87**, 450. — 2) Normann u. Hugel, Halbmonatsschr. f. d. Margarine-Ind. Düsseldorf 1913, S. 226. — 3) Ludwig, Österr. Chem.-Ztg. Jahrg. I, Nr. 1. — 4) K. B. Lehmann, Arch. f. Hygiene **68**, S. 421. — 5) Lehmann, Chem. Ztg. 1914, **38**, 798. — 6) Thoms u. Müller, Arch. f. Hyg. 1915, **84**, 54. — 7) Rost, Arch. d. Reichsges. Amts. 52, Heft 1. — 8) Prall, Ztschr. f. angew. Chem. 1915, **28**, I, 40.

100 g Fett werden verascht, die Asche mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und dann 10—20 ccm Wasser sowie Ammoniak in geringem Überschuß hinzugegeben. Hierdurch werden bei mehrstündigem Stehen besonders das Eisen und Aluminium abgeschieden und durch Filtrieren entfernt. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale eingedampft und der trockene weiße Rückstand mit einer 1 proz. alkoholischen Dimethylglyoximlösung in Ammoniak betupft. Bei Anwesenheit von Nickel tritt eine mehr oder weniger starke Rotfärbung ein. Die Probe ist noch empfindlich bis auf 0,001 mg Ni in 100 g Fett.

Robert H. Kerr[1]) macht darauf aufmerksam, daß manche Fette, z. B. Baumwollsamenöl nach der Bömerschen Methode mit Dimethylglyoxim Rotfärbung ergaben, auch wenn sie kein Nickel enthielten. Die Färbung ist allerdings unbeständig und läßt sich nach dem oben beschriebenen Verfahren von Prall gänzlich vermeiden oder auch, wenn man vor der Fällung mit Dimethylglyoxim die organischen Substanzen, auf denen die Färbung beruht, nach dem von Kerr angegebenen Verfahren zerstört.

Atak[2]) hat gefunden, daß man noch ein Teil Nickel in 5000000 Teilen Fett nachweisen kann, wenn man statt Dimethylglyoxim Alphabenzyldioxim (Alphadiphenylglyoxim) verwendet.

c) Benutzung der unverseifbaren Anteile für die Analyse der natürlichen und gehärteten Fette.

Von Dr. G. Meyerheim.

Für die Analyse der Fette ist die Gegenwart der Sterine von Bedeutung, da es mit Hilfe der Bömerschen Phytosterin- und Phytosterinacetatprobe[3]) gelingt, pflanzliches Fett selbst in Mengen bis zu 1 Proz. herab in tierischen Ölen nachzuweisen. Zu diesem Zweck werden die Fette verseift und die Seifenlösungen mit Äther erschöpfend ausgezogen. Durch nochmaliges Verseifen des Extraktes und Ausziehen mit Äther kann man die unverseifbaren Anteile seifenfrei erhalten. Diese werden dann nach Umkristallisieren aus Alkohol auf ihre Kristallform hin untersucht und nach dem Verwandeln in die Acetate auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Dieses Verfahren von Bömer ist für die Fettanalyse grundlegend geworden, hat jedoch den Nachteil, daß die Arbeitsweise umständlich und zeitraubend ist. Eine Verbesserung erreichten Markusson und Schilling[4]) dadurch, daß sie nicht erst verseiften, sondern aus den Fetten direkt die Sterine als Digitonide abschieden. Die Versuchsausführung gestaltet sich folgendermaßen:

50 g des zu untersuchenden Fettes werden heiß mit 20 ccm einer 1 proz. Lösung von Digitonin[5]) in 96 proz. Alkohol 15 Minuten lang im Scheidetrichter unter gelegentlichem Wiedererwärmen kräftig geschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen schmilzt man vorsichtig auf und kann dann die untere Fettschicht, wenn sie sich von dem Digitoninniederschlag genügend abgesetzt hat, so weit als möglich ablassen. Das in der oberen alkoholischen Schicht flockig ausgeschiedene Digitonid schüttelt man im Scheidetrichter

1) Kerr, Ztschr. f. angew. Chem. 1915, **28**, II, 220. — 2) Atack, Chem. Ztg. 1913, **37**, 773. — 3) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 263ff. — 4) Markusson u. Schilling, Chem. Ztg. 1913, **37**, 1001. — 5) Das von der Firma Merck, Darmstadt, bezogene Digitonin zeigt sich manchmal von ungleichmäßiger Wirkung, indem es vorkommen kann, daß ein Digitoninpräparat in alkoholischer Lösung beim Schütteln mit einem Fett keinen Niederschlag gibt. In diesem Falle kristallisiert man das Digitonin aus 85 proz. Alkohol um; die Fällung tritt dann regelmäßig glatt ein.

mit 50—100 ccm Äther, dann wird filtriert und mit Äther fettfrei gewaschen. Der lufttrockene Filterrückstand wird verrieben und zur Entfernung der letzten Fettreste nochmals mit Äther ausgezogen; dann wird der Niederschlag mit 1 1/2 ccm Essigsäureanhydrid in einem engen Reagenzglas mit Dephlegmatorrohr 1/2 Std. lang erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich die Acetate der Sterine aus. Da Cholesterinacetat zuweilen durch noch nicht näher gekennzeichnete Verunreinigungen der tierischen Öle braun gefärbt ist, werden die Kristalle mit Alkohol behandelt, in welchem die Verunreinigungen unlöslich sind. Die erhaltenen Acetate werden ein- bis zweimal aus wenig Alkohol umkristallisiert und dann auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Geht dieser nicht über 114^0 (korr.) hinaus, so liegt ein reines, tierisches Fett vor, steigt er jedoch über diesen Wert, so ist die Gegenwart pflanzlichen Fettes anzunehmen. Selbst 5 Proz. des letzteren haben sich nach diesem Verfahren scharf in tierischen Fetten nachweisen lassen.

Zur Sicherstellung dieses Ergebnisses kann man noch die Bömersche Phytosterinprobe heranziehen. Zu diesem Zweck verseift man die Acetate mit wenig alkoholischer Kalilauge, verdampft zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Benzol auf. Bei dieser Arbeitsweise bleiben die Kalisalze ungelöst, während die reinen Sterinalkohole in Lösung gehen. Von den so abgeschiedenen Produkten wird dann evtl. nach Umkristallisieren aus Alkohol die Kristallform bestimmt, die bei reinem tierischen Fett die Form rhombischer Blättchen, bei Vorliegen von Pflanzenfett die Form von Nädelchen zeigen muß.

Für die Analyse gehärteter Fette ist diese Probe nicht ohne weiteres anwendbar, denn die nach dem Normannschen Verfahren hydrierten Pflanzenfette enthalten, wie Markusson und Meyerheim nachgewiesen haben, unter Umständen überhaupt kein Phytosterin mehr. Da, wie oben bereits festgestellt ist, das Phytosterin dabei in charakteristische Kohlenwasserstoffe überzugehen vermag, so wird es vielleicht möglich sein, durch diese Kohlenwasserstoffe, welche aus dem mit Digitonin nicht fällbaren Rest des Unverseifbaren durch Umkristallisieren mit 96 proz. Alkohol abscheidbar sind, die pflanzliche Herkunft gehärteter Fette festzustellen. Die nach dem Wilbuschewitsch-Verfahren hydrierten Pflanzenfette, bei welchen infolge niederer Reaktionstemperatur bei der katalytischen Reduktion die Sterine nicht angegriffen werden, lassen sich ohne weiteres nach dem Bömerschen Verfahren prüfen; auch in diesem Falle ist die vereinfachte Methode von Markusson und Schilling anwendbar, wie von Olig[1]) im Falle des gehärteten Rüböls und Leinöls festgestellt wurde.

In jedem Falle ist bei der Untersuchung gehärteter Fette mit dem Umstand zu rechnen, daß mindestens ein Teil des Cholesterins bzw. Phytosterins verändert wird; z. B. wird bei der Anwendung der Methode von Markusson und Schilling auf Talgol erheblich weniger des Digitonidniederschlags erhalten, als bei allen natürlichen Fetten gefunden wurde und auch nach der ermittelten Sterinmenge (vgl. Tabelle 28, Nr. 3 und Tabelle 29, Nr. 1) zu erwarten war. Es wird daher zweckmäßig sein, daß man bei der Untersuchung gehärteter Fette die noch vorhandenen unveränderten Sterine möglichst quantitativ abzuscheiden versucht.

Von Klostermann und Opitz[2]) ist nun nachgewiesen worden, daß quantitative Gewinnung nach der Bömerschen Methode nicht möglich ist, weil es nicht gelingt, durch noch so oft wiederholtes Ausschütteln mit Äther

---

1) Olig, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1914, **28**, 132. — 2) Klostermann u. Opitz, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1914, **28**, 718.

eine vollständig cholesterinfreie Seifenlösung zu gewinnen; die gen. Verfasser empfehlen deshalb, die Ausscheidung auf folgende Weise vorzunehmen:

20 g Fett werden mit 40 ccm etwa $3^1/_2$ fach normaler, alkoholischer Kalilage verseift, die Fettsäure in üblicher Weise abgeschieden und in 200 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen Äther-Petroläther (bei harten Fetten in einer größeren Menge Lösungsmittel) gelöst, mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Glaubersalz entwässert. Diese Fettsäurelösung, welche auch die Sterine enthält, wird dann mit einer 1 proz. Lösung von Digitonin in abs. Alkohol versetzt, worauf nach vorsichtigem Wasserzusatz (2—3 ccm) rasches Absetzen des Niederschlags der Digitonide erfolgt; ein größerer Wasserzusatz ist zu vermeiden. Durch ein kleines Wattefilter dekantiert man bequem $^5/_6$ der blanken Fettlösung, schüttelt den Niederschlag zur Entfernung anhaftenden Fettes mit 50 ccm Äther-Petroläther und wiederholt dies 4—5 mal. Den Kolben mit dem Niederschlag dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne ein, verjagt das Wasser durch Einblasen von Luft und löst den Rückstand durch Kochen mit 50 ccm abs. Alkohol am Rückflußkühler. Man gibt, nachdem alles gelöst ist, während des Kochens soviel Wasser durch das Kühlrohr hinzu, daß der Alkohol 90 proz. wird, verdünnt nach zweistündigem Stehen auf 75—80 Vol.-Proz. und läßt abermals eine Stunde stehen. Man kann dann sicher sein, daß alles Sterid ausfällt und das überschüssige Digitonin in Lösung bleibt. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit 90 proz. Alkohol nach, und wenn der Rückstand noch fetthaltig ist, bringt man den Goochtiegel in einen Extraktionsapparat und extrahiert mit Petroläther, bis die Digitonide rein weiß und silberglänzend sind. Nach dem Trocknen bei 110° wird gewogen und auf Sterin umgerechnet.

Will man nicht das gesamte Sterin, sondern nur das in freiem Zustande vorhandene bestimmen, so löst man 20 g Fett in 200 ccm Äther-Petroläther (1 : 1), schüttelt mit 1 proz. Digitoninlösung und arbeitet (mit Ausnahme der Verseifung) in der eben angegebenen Weise.

Es fragt sich nun, ob zum qualitativen Nachweis pflanzlicher Fette in tierischen Fetten und Ölen vorherige Verseifung vor der Digitoninfällung erforderlich ist, wie Klostermann und Opitz auf Grund der von ihnen erzielten Ergebnisse über die in Fetten vorkommenden Sterinmengen behaupteten.

Die Arbeitsweise von Markusson und Schilling, d. h. Fällung des Fettes mit Digitonin ohne vorhergehende Verseifung, hat Fritzsche[1]) insofern etwas anders gestaltet, als er das Fett nicht mit der alkoholischen Digitoninlösung im Scheidetrichter ausschüttelt, sondern im Becherglas mit der Turbine rührt und dann den Niederschlag nach Verdünnen mit Chloroform absaugt. Es gelingt auf diese Weise, noch 2,5 Proz. Rüböl oder Cottonöl im Schmalz, bzw. 2 Proz. Sesamöl im Oleomargarin scharf nachzuweisen.

Auch Sprinkmeyer und Diedrichs[2]), Olig[3]), sowie Kühn und Wewerinke[4]) konnten ganz glatt 2—5 Proz. pflanzliches Öl in tierischen Fetten feststellen, in einem Falle gelang es sogar, die Nachweisbarkeit bis auf 1 Proz. (Cottonöl im Schmalz) auszudehnen.

Dieses Ergebnis spricht gegen die Ansicht von Klostermann und Opitz; die bei deren Arbeitsweise erforderliche Verseifung erscheint nach den oben angeführten guten Ergebnissen verschiedener Autoren mit dem Verfahren von Markusson und Schilling entbehrlich, was auch aus theoretischen Gründen einleuchtet. Bei der Fällung ohne vorhergehende Verseifung tritt nur das freie Sterin mit dem Digitonin in Reaktion. Nach Tabelle 27

1) Fritzsche, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1913, **26**, 544; 1915, **29**, 152. — 2) Sprinkmeyer u. Diedrichs, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1914, **28**, 238. — 3) Olig, Ztschr. f. Nahr. u. Genußm. 1914, **28**, 135. — 4) Kühn u. Wewerinke, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1914, **28**, 375.

enthalten aber alle untersuchten Pflanzenfette recht beträchtliche Mengen an freiem Sterin, eine Ausnahme bildet einzig das Rüböl, bei welchem das freie Sterin nur 14 Proz. der Gesamtsterine ausmacht. Da jedoch Rüböl bekanntlich einen hohen Gehalt an hoch schmelzendem Stigmasterin besitzt, das ein bei 133°—135° schmelzendes Acetat liefert, ist Rüböl trotz seines geringen Gehalts an freiem Sterin an dem hohen Schmelzpunkt des Stigmasterinacetats leicht erkennbar. So konnte Rüböl ohne vorhergehende Verseifung schon in Menge von 2,5 Proz. in tierischem Fett einwandfrei nachgewiesen werden.

Ist die Abwesenheit von pflanzlichem Fett einwandfrei nachgewiesen, so kann das zur Untersuchung vorliegende feste Fett entweder ein natürliches Produkt tierischer Herkunft (Rindstalg, Hammeltalg usw.) sein, oder es können auch gehärtete Seetieröle (Talgol und ähnliche Produkte) vorliegen. Deren Nachweis ist dadurch möglich, daß nach Markusson und Meyerheim[1]) bei der Fetthärtung immer noch geringe Mengen der stärker ungesättigten Säuren unangegriffen bleiben, wenn bereits die am wenigsten ungesättigte Ölsäure zum großen Teil in Stearinsäure übergeführt ist. Scheidet man demnach aus dem zu untersuchenden Fett die flüssigen Fettsäuren nach dem Verfahren von Varrentrapp[2]) ab und bestimmt deren Jodzahl (innere Jodzahl), so liegt diese bei Fetten von Landtieren unter 100, bei Rindertalg ist sie z. B. 89; liegt jedoch ein gehärteter Tran vor, so wird die innere Jodzahl[3]) wie bei allen Seetierölen, zu über 100 gefunden; bei zwei verschiedenen talgolartigen Produkten wurde z. B. 107 bzw. 111 festgestellt. Findet man demnach in einem pflanzenfettfreien Talg die innere Jodzahl zu über 100, so ist mit Sicherheit auf das Vorliegen eines gehärteten Seetieröls zu schließen.

VI. Die Technik der Fetthärtung.

Von Dr. W. Normann.

Der Katalysator.

Der wichtigste Stoff für die Ölhärtung ist der Katalysator. Als solcher kommt für die Praxis ausschließlich Nickel in Betracht. Edelmetalle sind zwar auch vorgeschlagen worden, sind aber, ganz abgesehen von den hohen Anschaffungskosten, wegen der selbst im sorgfältigsten Fabrikbetriebe unvermeidlichen Verluste zu teuer und wurden in der Praxis nur versuchsweise angewandt. Da sie sich aber an und für sich für diesen Zweck ganz ausgezeichnet eignen, viel ausgiebiger als Nickel sind und manche unangenehmen Nebeneigenschaften des Nickels nicht zeigen, seien sie der Vollständigkeit halber doch kurz besprochen.

Die Wasserstoff katalysierende Eigenschaft kommt sämtlichen Metallen der Platingruppe zu. Zur technischen Anwendung ist insbesondere Palladium vorgeschlagen worden. Das wichtigste Patent hierfür ist das D.R.P. Nr. 236 488 der Vereinigten chemischen Werke Charlottenburg (vgl. auch S. 249), übertragen auf Ant. Jurgens vereenigde Fabrieken in Oss in Holland. Nach diesem tränkt man einen geeigneten Träger, zweckmäßig Kalziumkarbonat oder gebrannte Magnesia, mit Palladiumchlorür-Lösung und trocknet. Der Katalysator ist dann gebrauchsfertig. Während des Gebrauchs wird das Palladium-

---

1) Markusson u. Meyerheim, Ztschr. f. angew. Chem. 1914, **27**, 201. — 2) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 233. — 3) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 219.

hydroxydul, das sich auf den Träger niedergeschlagen hat, im Öl durch den Wasserstoff leicht zu Metall reduziert. Verwendet man als Träger Kieselgur oder einen anderen von Fettsäuren nicht angreifbaren Stoff, so lassen sich mit großer Leichtigkeit auch Fettsäuren damit reduzieren, vorausgesetzt, daß sie einigermaßen rein sind.

In derselben Weise wie Palladium, kann auch Platin angewendet werden, ebenso Iridium, Ruthenium und Osmium.

Nach beendeter Hydrierung wird der Katalysator in einer Filterpresse abfiltriert; er muß dann durch Extraktion vom Öle befreit und durch Königswasser wieder in Lösung gebracht werden, worauf die konzentrierte Lösung ev. durch direkte Fällung wieder in frischen Katalysator übergeführt werden kann.

Von den übrigen Metallen kommt für die Praxis als Wasserstoffüberträger nur das Nickel in Betracht. Sabatier, der Begründer der Nickelkatalyse, stellt einen wirksamen Katalysator durch vorsichtiges Glühen von Nickelnitrat und ebenso vorsichtige Reduktion des erhaltenen Nickeloxyds im Wasserstoffstrom her. Auf diesen Katalysator ist das für die moderne Fetthärtung grundlegende D.R.P. Nr. 141029 vom Jahre 1902 in erster Linie gegründet. Noch während seiner Ausarbeitung für den technischen Betrieb wurde erkannt, daß durch die Verteilung des Nickels auf einem Träger, gemäß dem alten Patent Nr. 4566 von Clemens Winkler, seine Wirkung außerordentlich gesteigert werden kann. Obwohl der Beweis geführt war, daß man auch vom trägerfreien Nickeloxyd ausgehend im technischen Maßstabe gute Härtungen ausführen kann, erwies es sich durch die Erkenntnis der Wirksamkeit des Trägers nicht als notwendig, das trägerfreie Nickel in die Praxis überhaupt einzuführen, sondern es konnte von vornherein mit dem besseren Trägerkatalysator gearbeitet werden. Hieraus ist gelegentlich der Schluß gezogen worden, das Härten ohne Kieselgur habe sich als technisch gar nicht ausführbar erwiesen. Diese Schlußfolgerung ist aber durchaus unrichtig.

Als Träger diente anfangs ausschließlich Kieselgur. Der Begründer der Anwendung von Kieselgur für den Katalysator zur Fetthärtung ist der Deutsch-Engländer Dr. E. K. Markel. Dieser übertrug die Ausarbeitung seines Gedankens an E. C. Kayser, der das von ihm ausgearbeitete Verfahren später im amerikanischen Patente Nr. 1004034 niedergelegt hat. Sein Verfahren ist etwas abgeändert worden zu den beiden auf S. 218 beschriebenen Verfahren auf die an dieser Stelle verwiesen werden möge.

Den nachfolgenden Ausführungen liegt insbesondere der als Normann-Katalysator bezeichnete zugrunde, seine Herstellung ist ebendort beschrieben. Sie geschieht, wie hier kurz wiederholt werden möge, durch Fällen von gelöstem Nickelsulfat mit Natriumkarbonat in Gegenwart oder unter nachträglichem Zumischen von Kieselgur, Abfiltrieren des Niederschlages in einer Filterpresse oder einer Nutsche, auswaschen des entstandenen Natriumsulfats, Trocknen der Filterpresskuchen und Zerkleinern der getrockneten Masse durch eine Mahlvorrichtung, worauf Reduktion im Wasserstoffstrom erfolgt.

Das zur Katalysatorherstellung benutzte Nickelsulfat soll möglichst frei von Eisen sein. Ein Eisengehalt stört die katalytische Wirkung, obwohl das Eisen selbst geringe wasserstoffkatalytische Eigenschaften den Ölen gegenüber besitzt, auch vermehrt es die Pyrophorität des Katalysators sehr stark. Von

anderen Verunreinigungen des Nickelsulfats kommen wohl nur Kobalt und Natriumsulfat in Betracht, welche beide nicht schaden. Kobalt wirkt ähnlich wie Nickel, Natriumsulfat ist höchstens als Verdünnungsmittel anzusehen. Als Fällungsmittel wendet man die kalzinierte Soda (Ammoniaksoda) des Handels an. Bei Kieselgur, welche als Träger dient, ist auf möglichste Feinheit und auf möglichste Freiheit von Sand und sonstigen Verunreinigungen zu achten, besonders auch auf möglichste Freiheit von organischen Verunreinigungen, welche in Form von Humussäure manchmal in beträchtlicher Menge darin enthalten sind. Durch Ausglühen kann diese entfernt werden, doch kann man durch passenden Einkauf diese Mühe leicht ersparen.

Prüft man das Filtrat vom Nickelniederschlag mit Natriumsulfid oder mit Dimethylglyoxim auf Nickel, so findet man meist noch Nickel in der Lösung, welches, wenn man diese Lösung wegfließen läßt, einen erheblichen Verlust bedeuten würde. Ein weiterer Zusatz von Soda bringt das Nickel nicht zur Fällung, denn es ist in der Lösung als Nickelbikarbonat enthalten; es fällt aber sofort auf Zusatz von Natronlauge, welche die Kohlensäure wegnimmt. Man kann es auch durch Kochen der Lösung zur Fällung bringen; die Kohlensäure entweicht dann schließlich zum größten Teil und das Nickel fällt als basisches Karbonat. Ebenso gelangt das Nickel zur Abscheidung, wenn man die Kohlensäure, die am Nickel nur sehr lose gebunden ist, auf andere Weise aus der Lösung austreibt, z. B. durch Hindurchleiten eines Wasserstoffstromes oder durch Setzen der Lösung unter Luftleere. Für die Praxis kommen diese beiden Verfahren nicht in Betracht. Man kann auch vor dem Filtrieren das Nickel durch Kochen der ganzen Masse mit direktem Dampf vollständig zur Abscheidung bringen, so daß das Filtrat vollständig nickelfrei abfließt. Es scheint dann aber das Nickel nicht nur in Form von Karbonat, sondern evt. z. T. auch als Hydroxydul zur Abscheidung zu kommen, welches beim nachfolgenden Trocknen leicht hornig zusammenbackt und einen weniger feinen und u. U. einen etwas weniger wirksamen Katalysator liefert.

Das Trocknen des Preßkuchens wird auf verschiedene Weise vorgenommen. Entweder geschieht es in rotierenden Trommeln, oder auf Horden im Strome erwärmter Luft oder auch in Vakuumapparaten. Diese drei Verfahren haben sich in der Praxis bewährt, ebenso werden wohl die meisten anderen technischen Trockeneinrichtungen sich hierfür eignen, wenn nur die Temperatur nicht zu hoch gewählt wird. Am besten sind diejenigen Trocknungsverfahren, bei denen der Preßkuchen in Ruhe liegen bleibt. Ein zu heiß getrockneter Katalysator verteilt sich bei der nachfolgenden Reduktion infolge beginnenden Hornigwerdens des Nickelhydroxyduls nicht so gut wie der bei niedrigerer Temperatur getrocknete. Schon im Gefühl ist der letztere zarter als der erstere. Eine bestimmte obere Temperaturgrenze kann nicht gegeben werden, denn diese hängt vom Gehalt des Katalysators an Nickel ab. Das von Wilbuschewitsch vorgeschriebene Glühen[1]) zur Überführung des Karbonats in das Oxyd ist auf jeden Fall zu verwerfen.

Der Nickelgehalt des Katalysators ist in verschiedenen Fabriken verschieden und schwankt zwischen 10 und 30 Proz.

Nach der Trocknung kann man die Preßkuchen direkt reduzieren; zweckmäßiger ist es aber, sie vorher zu zerkleinern, was durch eine Walzen-, Kugel- oder Kreuzschlagmühle geschehen kann.

---

1) Schweiz. Pat. No. 55938.

Die Reduktion, in der Technik als Röstung bezeichnet, wird im Wasserstoffstrom in einem der weiter unten beschriebenen Apparate vorgenommen. Als geeignetste Reduktionstemperatur hat sich für die Technik eine Temperatur zwischen 450 und 550° herausgestellt.[1]) Reduziert man ein chemisch reines Oxyd, ohne Träger, so darf man mit der Temperatur bis höchstens 300° gehen, andernfalls wird er Katalysator ganz unwirksam. Schon der Augenschein zeigt, daß bei höherer Temperatur das entstehende reine Nickel zusammensintert und, falls das Oxyd während der Reduktion bewegt wird, unter Umständen zu ziemlich großen, metallisch grauen, porösen Kugeln zusammenbackt. Das unreine, sogenannte technische Oxyd verlangt die genannte erheblich höhere Temperatur zur Reduktion, einerlei, ob es auf einen Träger niedergeschlagen ist oder nicht. Chemisch reines Oxyd, wenn es auf Kieselgur, auch wenn diese chemisch rein, d. h. mit Königswasser ausgekocht ist, verteilt wird, kann ebenfalls die hohe Reduktionstemperatur von etwa 500° vertragen, ohne geschädigt zu werden.

Die Kieselgur wirkt ebenso wie die Verunreinigungen des technischen Oxyds als Sperrmittel gegen die Verringerung der Oberfläche durch Sinterung. Dieselbe Wirkung haben die sogenannten Aktivatoren, Zusätze wie Tonerde, Kieselsäure usw. (z. B. D.R.P. Nr. 307580 und Zusatzpatente), wie auch unreduzierte Anteile bei Verwendung chemisch reinen Oxyds; denn dieses gibt, wenn man versucht, es völlig zu Ende zu reduzieren, einen sehr wenig wirksamen Katalysator. Die Annahme, daß ein im Katalysator enthaltenes Nickelsuboxyd der eigentliche Katalysator sei, dürfte inzwischen endgültig widerlegt sein.

Es kommt wenig darauf an, ob das Metall ganz zu Ende reduziert ist oder nicht. Ja, es ist praktisch kaum möglich, die Reduktion ganz zu Ende zu führen, da immer Körnchen des Oxyds vorhanden sind, welche vom reduzierten Metall, ev. auch vom Diatomeenpanzer der Kieselgur umhüllt und vor vollständiger Reduktion geschützt sind. Nach beendeter Reduktion vertreibt man den Wasserstoff aus denjenigen Apparaten, bei denen der Katalysator nicht ohne weiteres in Öl fällt, durch Kohlensäure. Es hat dieses einen doppelten Zweck: 1. sollen Explosionen, die beim Öffnen des mit Wasserstoff gefüllten Apparates infolge der Pyrophorität des reduzierten Nickels beim Eindringen von Luft entstehen können, verhindert werden, und 2. soll das Nickel selbst vor Oxydation geschützt werden.

Beim Lagern an der Luft wird das fein verteilte Nickelmetall zum graugrünen Oxydul unter Erwärmung, unter Umständen unter Erglühen, oxydiert. Die Empfindlichkeit gegenüber der Luft ist von mancher Seite stark übertrieben worden; in Wirklichkeit kann man die Rösttrommeln, wenn sie gut ausgekühlt sind und der Wasserstoff durch Kohlensäure ersetzt ist, in Ruhe entleeren und den Katalysator unbedenklich in offenen Gefäßen zum Platze seines Gebrauchs transportieren, ohne daß er in seiner Wirksamkeit viel einbüßt. Besser ist es natürlich, den Katalysator aus der Rösttrommel, wenn auch durch die Luft, direkt in Öl fallen zu lassen und ihn so der Einwirkung der Luft auf einfache Weise möglichst bald zu entziehen.

Läßt man den Katalysator in Wasserstoff — statt in Kohlensäureatmosphäre — erkalten, so findet bei Berührung mit der Luft heftigere Oxydation, bei

---

1) Die auf S. 218 mitgeteilte Temperatur von 300—450° ist zu niedrig. Diese der Z. ang. Ch. entnommene Zahl beruht wohl auf einem Irrtum.

nickelreichen Katalysatoren Erglühen statt. Die Ursache hierfür ist Wärmeentwicklung durch katalytische Verbrennung des im Pulver eingeschlossenen und adsorbierten Wasserstoffs. Entfernt man den Wasserstoff aus dem Katalysator statt durch Kohlensäure durch ein Vakuum, so erreicht man dieselbe Luftunempfindlichkeit des Katalysators. Von Interesse ist, daß man die ursprüngliche Luftempfindlichkeit nicht wieder erhält, wenn man nach diesem Versuch die Luft durch Evakuieren des Gefäßes entfernt und sie wieder durch Wasserstoff ersetzt; wenigstens nicht bei kurzer Versuchsdauer; ob bei längerer (vgl. Kelber, Ber. 1924, 57, 137), sei dahingestellt.

Die Reduktion des Katalysators erfolgt vielfach in rotierenden Trommeln. Eine solche ist in Abb. 49 wiedergegeben. Sie wurde ursprünglich durch direktes Feuer, bei späteren Ausführungen durch Gasfeuer geheizt. Durch einen fest verschließbaren Deckel, in der Zeichnung an der einen Stirnwand, bei späteren Apparaten im Mantel befindlich, wird der pulverförmige unreduzierte Katalysator eingefüllt. Der Wasserstoffeintritt erfolgt durch die eine Achse, der Austritt durch ein konzentrisch im Eintrittsrohr liegendes Abzugsrohr oder auch durch die andere Achse. Der

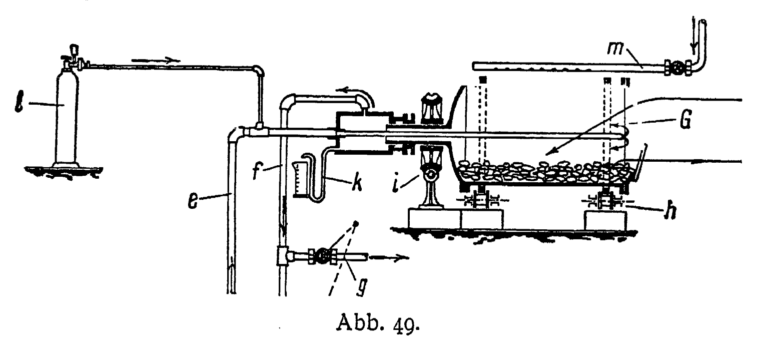


Abb. 49.

Antrieb erfolgt durch ein Schneckengetriebe von der Achse aus oder auch durch einen auf dem Trommelrand liegenden Zahnkranz oder indirekt durch Antrieb der Laufrollen, auf denen die Trommel liegt bzw. rollt. Der austretende überschüssige Wasserstoff mit dem gebildeten Wasserdampf durchstreicht eine Staubkammer und wird von dort wieder der Gasleitung zugeführt. Die Abkühlung der Trommel nach beendeter Reduktion wird beschleunigt dadurch, daß man aus einem Regenrohr Wasser auf die Trommel sprengt. Um beim Öffnen zum Zwecke der Entleerung Explosionen zu vermeiden, wird vorher der Wasserstoff in der Trommel durch Kohlensäure ersetzt. Auch zu Beginn der Operation kann die in der Trommel befindliche Luft durch Wasserstoff oder Kohlensäure ausgetrieben werden. In der für den Wasserstoffaustritt dienenden Achse der Reduziertrommel war ursprünglich eine Schnecke vorgesehen, welche den sich etwa ablagernden Katalysatorstaub wieder in die Trommel zurückbefördern sollte. Diese Schnecke erwies sich jedoch bald als überflüssig. Zur Beobachtung des Röstungsfortschrittes war ein Rohr vorgesehen, durch welches das gebildete Kondenswasser in ein Meßgefäß abfließen sollte. Aus der Menge des gebildeten Wassers sollte auf den Fortschritt der Reduktion geschlossen werden. Auch dies wurde bald als überflüssig erkannt. Die der abgebildeten Rösttrommel nachgebaute von Wilbuschewitsch ist auf S. 219 beschrieben.

Die Trommel ist so bemessen, daß jedesmal ein Arbeitssatz des Katalysators darin geröstet wird, wobei die Trommel etwa zum dritten Teil vom Pulver gefüllt ist. Vielfach sind im Innern der Trommel Rippen oder Schaufeln angebracht, welche den Zweck haben, bei der Umdrehung den Katalysator in die Höhe zu heben und ihn von oben durch die Gasatmosphäre wieder fallen zu lassen, um ihn mit dem Wasserstoff möglichst innig in Berührung zu bringen. Nach der Erfahrung des Verfassers verläuft die Röstung ohne dieses Hilfsmittel gerade so schnell, da die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs eine sehr große ist, außerdem bringt die Hochhebung des Katalysatorpulvers den sehr großen Nachteil einer starken Staubbildung mit sich, wodurch das Abzugsrohr für den Wasserstoff und Wasserdampf leicht verstopft



Abb. 50.

wird. Es ist vollständig ausreichend, wenn durch Drehung der Trommel nur dafür gesorgt wird, daß diese gleichmäßig geheizt wird und der Katalysator nicht stets an derselben Stelle liegen bleibt.

Den Fortschritt und die Beendigung der Reduktion kann man, wie erwähnt, an der Menge des gebildeten Wassers feststellen, doch macht die Erfahrung diese Art der Kontrolle bald überflüssig. Es genügt, die Reduktion unter ständigem Durchführen eines Wasserstoffstromes einige Stunden lang, je nach Größe der Trommel, fortzusetzen. Den austretenden Wasserstoff läßt man einen Wasserverschluß durchstreichen, in welchem sich etwaiger Nickelstaub ablagert. Anfangs geht kaum ein Überschuß von Wasserstoff durch, oder er ist so stark mit Kohlendioxyd beladen, daß man ihn am besten verloren gibt. Der später durchgehende Überschuß von Wasserstoff wäre an sich wohl wert

wieder aufgefangen zu werden, doch ist eine solche Wiedergewinnung meines Wissens bisher nur in der ehemaligen Anlage von Leprince & Siveke, Abb. 67, S. 321, durchgeführt gewesen.

Die Entleerung der Trommel nach Beendigung der Röstung und nach erfolgter Abkühlung wird meist in der Weise vorgenommen, daß man den im Mantel befindlichen Verschlußdeckel öffnet und die Trommel weiter rotieren läßt. Durch einen geeignet angebrachten Trichter fällt alsdann der Katalysator direkt in ein Gefäß mit Öl, wo er der dauernden Einwirkung von Luft entzogen ist. Abb. 50 zeigt einen von den Francke-Werken in Bremen gebauten Trommelröster fertig aufgebaut.

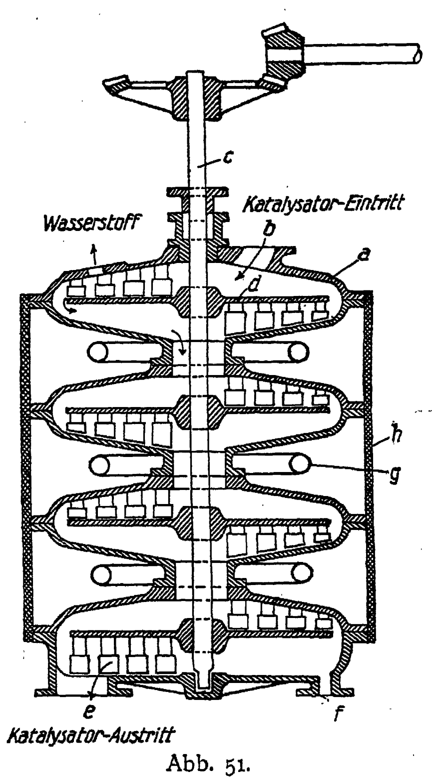


Abb. 51.

Besonders gut bewährt hat sich der nach Angabe des Verf. gebaute, als Tellerröster bezeichnete Apparat nach dem D.R.P. Nr. 665815 von Schlinck & Co. (Abb. 51), der eine fortlaufende Arbeitsweise gestattet und außerdem jegliche Berührung des Katalysators mit der Luft ausschließt. Der Apparat besteht aus einer Anzahl übereinander liegender Kammern von flachovalem Querschnitt, welche in der Mitte durch eine ziemlich weite Öffnung miteinander verbunden sind. Durch diese Öffnungen führt eine drehbare Welle, die in der Mitte einen sich mit ihr drehenden Teller trägt. An der inneren Oberseite jeder Kammer sind schrägstehende Schaufeln angebracht, die den kontinuierlich unter Luftausschluß zugeführten Katalysator von der Mitte des Tellers zum Rande fördern und über diesen herunterwerfen. Auf dem Kammerboden angekommen, wird der Katalysator von einer anderen Schaufelreihe gefaßt, wieder zur Mitte gefördert und dort auf den Teller der nächsten Kammer hinabgeworfen und so fort. Ein Wasserstoffstrom steigt dem Katalysator entgegen. Zwischen den einzelnen Kammern liegen ringförmige Gasbrenner zum Beheizen der Kammern. Das ganze ist mit einem Wärmeschutzmantel umgeben. Dieser Tellerröster ist auf ein geschlossenes, mit Rührwerk versehenes Ölgefäß fest aufgesetzt, in welches der fertige Katalysator hineinfällt und mit dem Öl vermischt wird. In das Ölgefäß wird oberhalb der Öloberfläche Wasserstoff eingeleitet, welcher von hier aus durch den Röster streicht; die Öl-Katalysatormischung wird nach beendeter Röstung des ganzen Katalysatorsatzes direkt in den Härtungskessel gepumpt. Auf diese Weise kommt weder der Katalysator noch das Katalysator-Ölgemisch irgendwie mit Luft in Berührung.

Derselbe Apparat mit elektrischer Heizung ist im D.R.P. Nr. 318177 (Abb. 52) beschrieben.

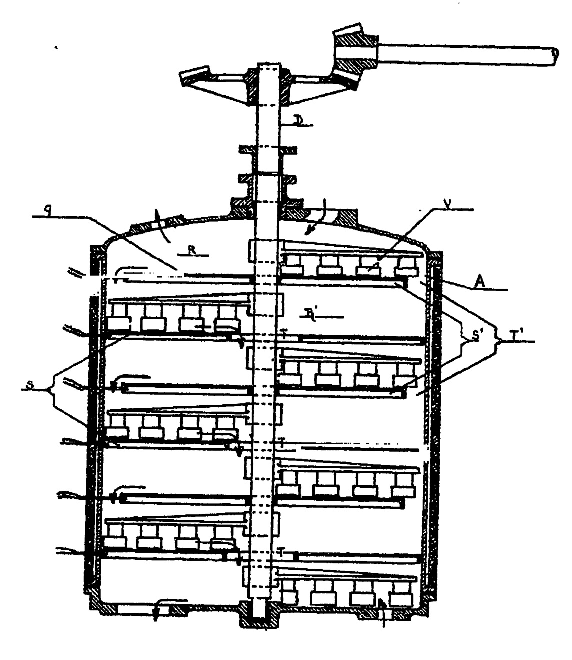


Abb. 52.

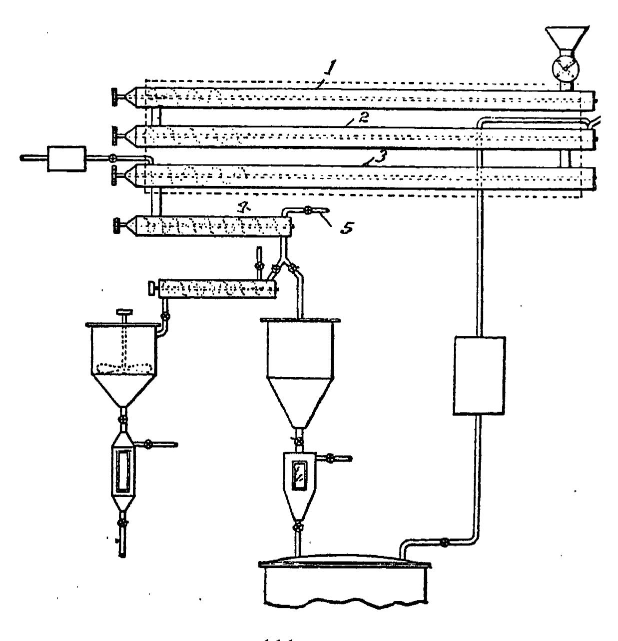


Abb. 53.

In entsprechender Weise arbeitet der röhrenförmig konstruierte Apparat von Ellis nach dem amerikanischen Patent Nr. 1078561 (Abb. 53) kontinuierlich. Das zu reduzierende Gut wird durch Schnecken durch mehrere geheizte Rohre gefördert, während Wasserstoff in entgegengesetzter Richtung durchströmt. Der fertige Katalysator fällt direkt in Öl wie bei dem vorbeschriebenen Apparat. Das Schema einer vollständigen Anlage zur Katalysatorherstellung (mit Trommelrösten) zeigt Abb. 54.

Der Wasserstoff.[1])

Der für die Härtung zur Verwendung kommende Wasserstoff wird durchweg entweder auf elektrolytischem Wege oder nach dem sogenannten Eisen-

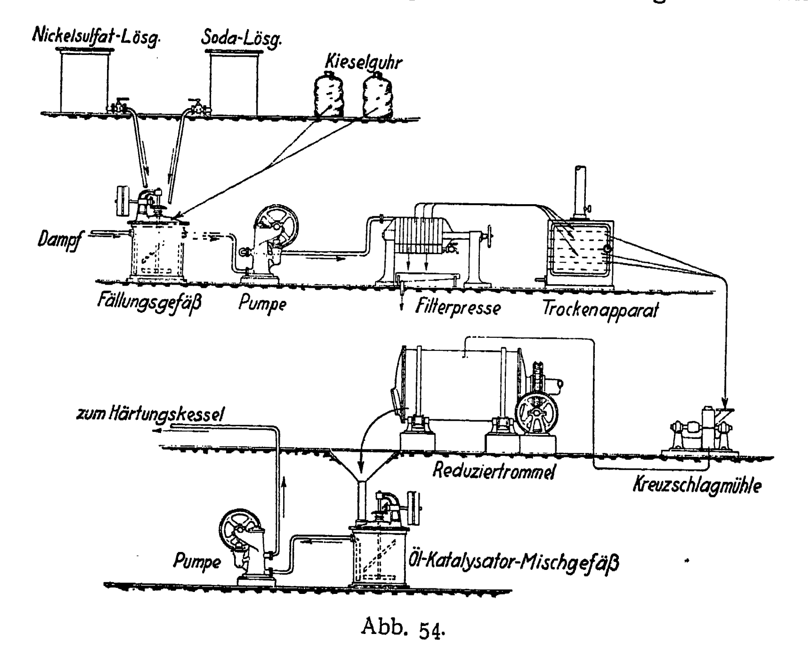


Abb. 54.

kontaktverfahren hergestellt. Von einer Beschreibung dieser Verfahren kann hier abgesehen werden. Am besten geeignet, weil am reinsten, ist naturgemäß das elektrolytische Gas. Dieses enthält infolge seiner Herstellung höchstens geringe Mengen, etwa $^1/_2$ Proz. Sauerstoff. Obwohl diese geringe Menge Sauerstoff nicht ernstlich stört, sondern den Härtungsvorgang nur in einem für die Praxis kaum in Betracht kommenden geringen Maße zurückhält, ist es doch zweckmäßig, ihn zu entfernen, um so mehr, als sich dieses mit größter Leichtigkeit durch Überleiten des Wasserstoffs über Palladium-Asbest ausführen läßt. Hierbei verbrennt der Sauerstoff mit dem Wasserstoff zu Wasser. Elektrolytischer Wasserstoff kommt natürlich nur dort in Betracht, wo sehr billige elektrische Kraft vorhanden ist.

Mehr Aufmerksamkeit ist der Reinheit des nach dem Eisenkontaktverfahren hergestellten Wasserstoffs zu schenken. Dieser kann zufolge seiner

1) Vgl. auch den Abschnitt VII, Seite 341.

Herstellung ebenfalls geringe Mengen Sauerstoff enthalten. Vom Schwefelwasserstoff ist er durch das bekannte Reinigungsverfahren mittels Raseneisenerz oder entsprechende Präparate leicht zu befreien. Er ist aber hierauf fortlaufend sorgfältig zu prüfen. Außerdem enthält dieses Wasserstoffgas stets geringe Mengen Stickstoff und Kohlenoxyd. Der Stickstoff hat weiter keinen Nachteil, als daß er Ballast ist, beim Verbrauch des Wasserstoffs durch die Härtung übrig bleibt und das zurückbleibende überschüssige Wasserstoffgas schließlich unter Umständen sehr stark verdünnt. Schädlicher ist das Kohlenoxyd, von dem höchstens einige Zehntel Prozente anwesend sein dürfen. Dieses Gas wirkt auf den Katalysator lähmend und kann die Härtung unter Umständen zum Stillstand bringen. Es ist möglich, die vorhandenen Reste Kohlenoxyd durch katalytische Umsetzung mit Wasserdampf über Eisen als Katalysator in Kohlendioxyd und Wasserstoff zu verwandeln und das Kohlendioxyd durch Alkali zu entfernen. Es beruht ein Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, D.R.P. Nr. 292615, Nr. 297258 u. a., zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wassergas — ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd — auf diesem Prinzip, doch ist das Verfahren, wenn man die letzten Reste des Kohlenoxyds entfernen will, so heikel, daß man besser darauf verzichtet und durch sorgfältiges Arbeiten mit den Wasserstofföfen dafür sorgt, daß der Kohlenoxydgehalt von vornherein eine schädliche Grenze nicht überschreitet. Nach einem anderen Verfahren kann man das Kohlenoxyd durch Überleiten über katalytisches Nickel in das harmlosere Methan verwandeln, welches sich nicht aus dem Wasserstoff entfernen läßt, aber doch, ähnlich, wie Stickstoff, die Reaktion selbst nicht weiter stört. Ob dieses Verfahren irgendwo praktisch ausgeführt wird, ist dem Verfasser nicht bekannt[1]).

Das Kohlenoxyd ist kein eigentliches Katalysatorgift, aber es lähmt den Katalysator und kann die Härtung zum Stillstand bringen. Ersetzt man dann aber das kohlenoxydhaltige Gas durch reinen Wasserstoff, so erholt sich der Katalysator langsam wieder.

Wird bei der Härtung durch Aufzehrung des Wasserstoffs das Gas an Stickstoff, Methan oder auch Kohlenoxyd zu sehr angereichert, so läßt man diese stark verunreinigten Anteile am besten entweder in die Luft entweichen oder verwendet sie als Heizgas.

Zur Aufbewahrung des erzeugten Wasserstoffs dienen entweder Gasometer, oder aber, wie z. B. bei den Anlagen von Francke-Bremen und von Borsig-Tegel, Hochdruckbehälter.

Das Öl.

Dem Härtungsvorgang können sämtliche Öle unterworfen werden, sofern sie nur Doppelbindungen enthalten, welche durch Wasserstoff abgesättigt werden können. Es liegt auf der Hand, daß sich diejenigen Öle am besten zum Härten eignen werden, die am reinsten sind, d. h. welche nicht nur frei sind von mechanischen Verunreinigungen, wie Schmutz und Wasser, sondern auch von den in ihnen von Natur enthaltenen Schleim- und Farbstoffen. Nichtsdestoweniger lassen sich auch sehr unreine Öle, wie z. B. rohe Trane

1) Die mir vorliegende, nicht veröffentlichte Angabe, daß Methan ebenso schädlich für die Härtung oder gar noch schädlicher sei als Kohlenoxyd, kann ich nicht bestätigen. (Verf.)

mit 20—40 Proz. freien Fettsäuren härten; es ist dabei nur die Frage, ob solche Härtung bei dem naturgemäß hohen Katalysatorverschleiß rentabel ist oder nicht. Hierüber sind die Ansichten geteilt, so daß die Einen sämtliche Öle vor der Härtung sorgfältig reinigen, während Andere rohe Öle, wie die genannten, ohne weiteres der Härtung unterwerfen. Nach der Erfahrung des Verfassers kann eine sorgfältige Vorreinigung nur empfohlen werden.

Von den auch oder sogar besonders in frischen Ölen vorhandenen Verunreinigungen sind die Schleimstoffe am meisten störend, indem sie sich während der Härtung auf dem Katalysator ablagern, ihn umhüllen und seiner Wirkung entziehen. Man entfernt sie am einfachsten durch Behandeln mit Bleicherde auf bekannte Weise, wobei auch der größte Teil des Farbstoffes mit entfernt wird. Ist ein Öl aber nicht frisch, so enthält es in der Regel, je nach der Natur des Öles mehr oder weniger Oxydationsprodukte und durch Zersetzung entstandene freie Fettsäuren. Die ungeschützte freie Karboxylgruppe reiner Fettsäuren neigt zwar mehr zu Nebenreaktionen, als die an das Glyzerin gebundene, so daß ihre Gegenwart in größerer Menge beim Härten auf keinen Fall angenehm ist; immerhin stören wenige Prozente davon bei einem sonst guten Öl nur wenig. Bei alten schlechten Ölen, wie sie z. B. meist im sogenannten Japantran und Malabartran vorliegen, handelt es sich überwiegend um oxydierte Säuren. Diese sind bei der Härtung außerordentlich lästig, indem sie teils direkt, teils indirekt den Katalysator vergiften oder, wie die Schleimstoffe, umhüllen. Ihre Entfernung geschieht durch Entsäuerung mit Alkali oder Kalk in bekannter Weise, worauf das Öl in der Regel noch einer Behandlung mit Bleicherde unterworfen wird. Diese Vorbehandlungsweise ist von der Speiseölindustrie übernommen, vgl. dort. Für manche besonders schwierig vorzureinigende Öle, z. B. Trane, sind auch noch andere, geheim gehaltene Verfahren in Gebrauch.

Die Ausführung der Härtung.

Die Härtungsapparate.

Die Ausführung der Fetthärtung beruht darauf, daß der Katalysator, ein fester Stoff, Öl, eine Flüssigkeit und Wasserstoff, ein Gas, bei erhöhter Temperatur gleichzeitig miteinander in Berührung gebracht werden.

Das grundlegende D.R.P. Nr. 141029 sieht hierfür zwei Ausführungsformen vor, 1. in Anlehnung an die Arbeitsweise Sabatiers das Überleiten von Fettsäuredämpfen und Wasserstoffgas über katalytisches Nickel, und 2. das Vermischen von Gas, Öl und pulverförmigem Katalysator. Beide Ausführungsformen sind technisch anwendbar. Während aber die erste auf wenige Fettsäuren, die sich unzersetzt destillieren lassen, d. i. für die Praxis eigentlich nur die Ölsäure, beschränkt ist, ist die zweite nicht nur für alle Fettsäuren, sondern besonders auch für die Glyceride, d. i. die natürlichen Öle, anwendbar, hinter welche die Fettsäurehärtung praktisch völlig zurücktritt.

Destillationsverfahren.

Für die Härtung dampfförmiger Ölsäure sind nur wenige Apparate vorgeschlagen worden; einer derselben ist der von Schwörer (vgl. auch Seite 227) nach dem D.R.P. Nr. 199909, bei dem die Ölsäuredämpfe und das Gas durch einen spiralig gewundenen Kanal unter dem an der inneren Oberseite des

Kanals befestigten Katalysator hergeleitet werden sollen. Ein guter Erfolg ist mit diesem Apparat wohl kaum zu erwarten. Ein anderer Apparat ist von Erdmann angegeben. Bei diesem wird ein Gemisch von Ölsäuredämpfen und Wasserstoffgas durch eine aufrechtstehende, mit festem stückigen Katalysator gefüllte Kammer geleitet. Eine praktische Anwendung hat die Ölsäuredampfhärtung nicht gefunden. Vergl. auch den Versuchsapparat Abb. 55 b.

Mischungsverfahren.

Eine um so größere Zahl von Apparaten ist für die zweite Ausführungsform, die Härtung im flüssigen Zustande mit zugemischtem pulverförmigem Katalysator, entstanden. Unter diesen Apparaten kann man zwei Hauptgruppen unterscheiden, 1. Apparate, in denen das Gas durch die Öl-Katalysatormischung geleitet wird, und 2. solche, bei denen umgekehrt das Öl-Katalysatorgemisch einer Gasatmosphäre ausgesetzt wird. Zwischen beiden Gruppen sind viele Übergangsformen vorhanden.

Die nächstliegende Ausführungform, die in erster Linie auch für die grundlegenden Laboratoriumsversuche des D.R.P. 141029 angewandt worden ist, ist das Durchleiten des Wasserstoffs durch die Öl-Katalysatormischung. Das Patent Nr. 141029 beschreibt eine solche Versuchsanordnung, bei der sich die Öl-Katalysatormischung in einem Reagensglase im Ölbad befindet (s. Fig. 55a). Durch das eingeleitete Wasserstoffgas wird der Katalysator im Öl aufgewühlt und in der Schwebe gehalten, so daß er sich während der Dauer des Prozesses nicht absetzen kann. Auf diese Weise läßt sich eine sehr innige Mischung der drei reagierenden Stoffe und eine rasche Härtung erzielen[1]).

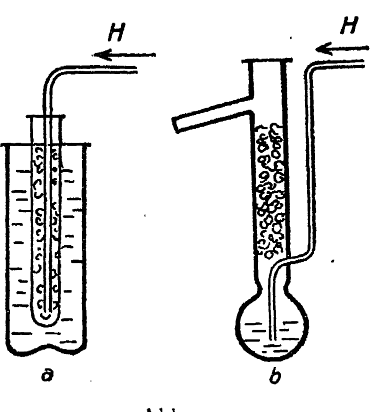


Abb. 55.

1) Wohl durch ein Mißverständnis bei der Übersetzung — der Engländer bezeichnet unser Reagensglas als Probierrohr und versteht unter einem Reagensglase das, was wir ein Becherglas nennen — dürfte die Zeichnung zustande gekommen sein, welche der Amerikaner Ellis in der Seifensiederzeitung 1923, S. 166, sowie in seinem Werke Hydrogenation of Oils, als den vom Verfasser dieses Kapitels angegebenen Apparat wiedergibt. Nach dieser Zeichnung wird der Wasserstoff durch ein Glasrohr in ein die Öl-Katalysatormischung enthaltendes Becherglas geleitet. Diese Zeichnung stammt nicht von mir. Ein Erfolg ist mit solchem Apparat nicht zu erwarten, denn der Katalysator wird sich an der dem Einleitungsrohr gegenüberliegenden Seite des Becherglases ablagern und der Wirkung entzogen werden, statt durch die aufsteigenden Gasblasen in der Schwebe gehalten zu werden. Vielleicht ist auf dieses Mißverständnis auch der Mißerfolg zurückzuführen, den Lewkowitsch bei der Nacharbeit des dem Deutschen Patente entsprechenden englischen Patents Nr. 1515/1903 gehabt hat. (Ellis, Hydrogenation, London 1920, S. 626/27.) Auch die Abbildung des von Ellis' für die Ausführung der Destillationsmethode angegebenen als des von mir benutzten Apparates rührt nicht von mir her. Nach der Abbildung und Beschreibung soll der Wasserstoff durch ein Zweigrohr den Ölsäuredämpfen zugefügt und dieses Gemisch dann über den in einem wagerecht gelagerten Rohr befindlichen Katalysator geleitet werden. Ich habe jedoch niemals in dieser Weise gearbeitet, sondern ich habe den Wasserstoff durch die erhitzte Ölsäure geleitet und

Sehr bald wurde bei den Laboratoriumsversuchen das Reagensglas durch einen lose bedeckten Becher mit Rührwerk ersetzt. In einer späteren Form hatte dieser Rührbecher die Gestalt von Abb. 56; er ist Grundlage für eine Reihe trefflich bewährter technischer Härtungsapparate geworden.

Naheliegend war der Gedanke, daß die Reaktion beschleunigt werden müsse, wenn die Wasserstoffkonzentration, d. i. der Druck erhöht würde. Versuche in einem Autoklaven mit Rührwerk bestätigten diese Erwartung (siehe weiter unten), so daß diese Feststellung schon bei der Konstruktion der ersten technischen Apparate berücksichtigt werden konnte.

Der erste technische Härtungsapparat der ersten Gruppe, gleichzeitig der zweite technische Härtungsapparat überhaupt, war der der Firma Leprince &

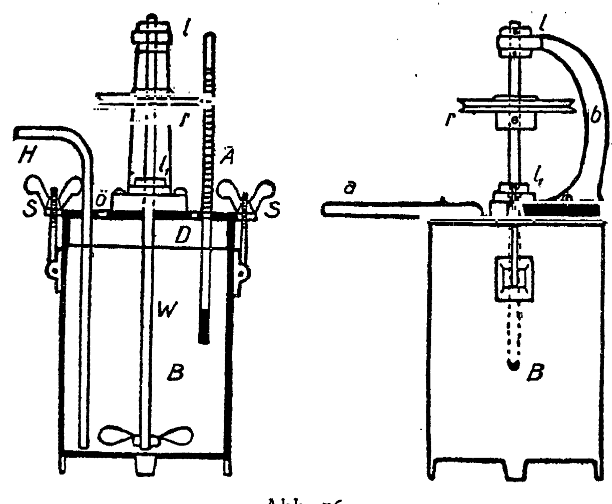


Abb. 56.

Siveke in Herford, welcher nach den soeben mitgeteiltem Gesichtspunkten gebaut war. Dieser Härtungskessel bestand aus einem mit Dampfmantel und Rührwerk versehenen Druckgefäß, in dem nach Wahl sowohl bei Atmosphärendruck wie bis zu 8 Atm. Druck gearbeitet werden konnte. (Abb. 57). Die Beschickung mit Öl und Katalysator bzw. mit dem fertigen Gemisch beider erfolgte durch den leicht lösbaren Verschlußdeckel. Bei späteren Anlagen erfolgte die Zuführung des Öles oder des Öl-Katalysatorgemisches durch Pumpen, ohne daß der Apparat geöffnet zu werden brauchte. Das Wasserstoffgas trat durch eine am Boden des Kessels liegende Verteilungsschlange, vom Kompressor kommend, ein, durch ein auf bestimmten Druck einstellbares Federventil, welches mit einem Umgehungsventil zur gelegentlichen Druckentlastung des Kessels ohne Verstellung des Federventils umgangen werden konnte, wieder

---

das so erhaltene Dampfgemisch nicht in einem liegenden Rohr über den Katalysator, sondern durch den in aufrechter Säule auf verschiedene Weise gelagerten Katalysator geleitet. Bei Gas- oder Dampfreaktionen, bei denen die Rohrfüllung irgendwie an der Reaktion beteiligt ist, wird man in stehenden Apparaten stets erheblich bessere Erfolge haben als in liegenden. Gegenüber den Zeichnungen von Ellis gebe ich in Fig. 5 a u. b eine kleine Skizze meiner ersten Versuchsapparaturen wieder, die wohl beide ohne besondere Beschreibung verständlich sind. Verf.

aus. Während der ganzen Operation wurde ein Überschuß an Wasserstoff durchgeleitet. Dieser Überschuß trat durch eine Kühlschlange

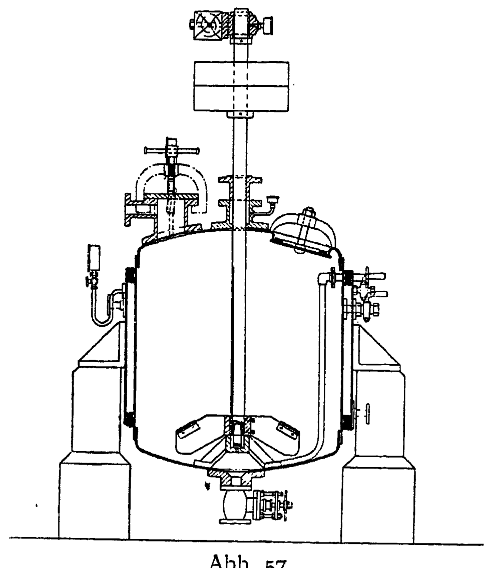


Abb. 57.

und Waschgefäße mit Wasser und Natronlauge in den Gasometer zurück. Bei späteren Anlagen wurde er direkt wieder der Saugleitung des Kompressors zugeführt. Stellenweise ist auch versucht worden, den

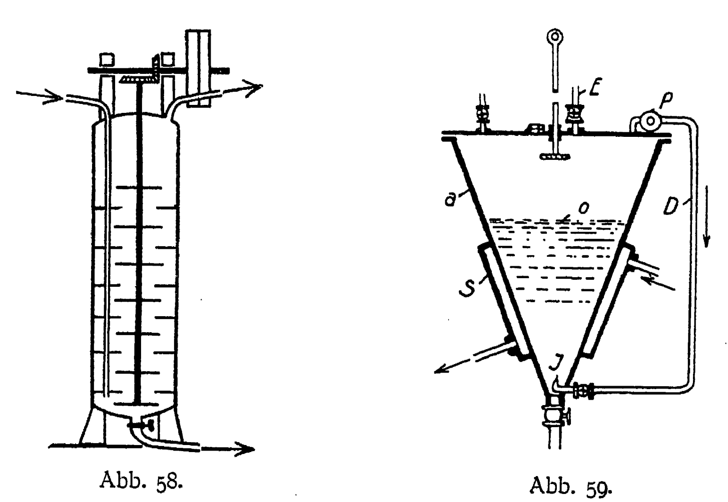


Abb. 58. Abb. 59.

Wasserstoff, um die Druckentlastung zu ersparen, durch eine besondere Zirkulationspumpe im Kreise herumzutreiben, wie es z. B. auch in den weiter unten beschriebenen Apparaten von Ellis (Abb. 59) und von Thompson & Maxted u. a. vorgesehen ist. (Abb. 61).

Das Rührwerk des Härtungskessels war mehr turbinen- als propellerartig; Rippen an den Wänden verhinderten ein Kreisen des Inhaltes und be-

wirkten ein ausgiebiges Durcheinanderwirbeln der Flüssigkeit mit dem Gase. Das Entleeren des Apparates nach beendeter Härtung geschah mit Hilfe des auf etwa 2 at. verminderten Wasserstoffdruckes des Härtungskessels durch eine Filterpresse, welche den Katalysator zum abermaligen Gebrauch zurückhielt. Dieser Apparat hat ausgezeichnet gearbeitet.

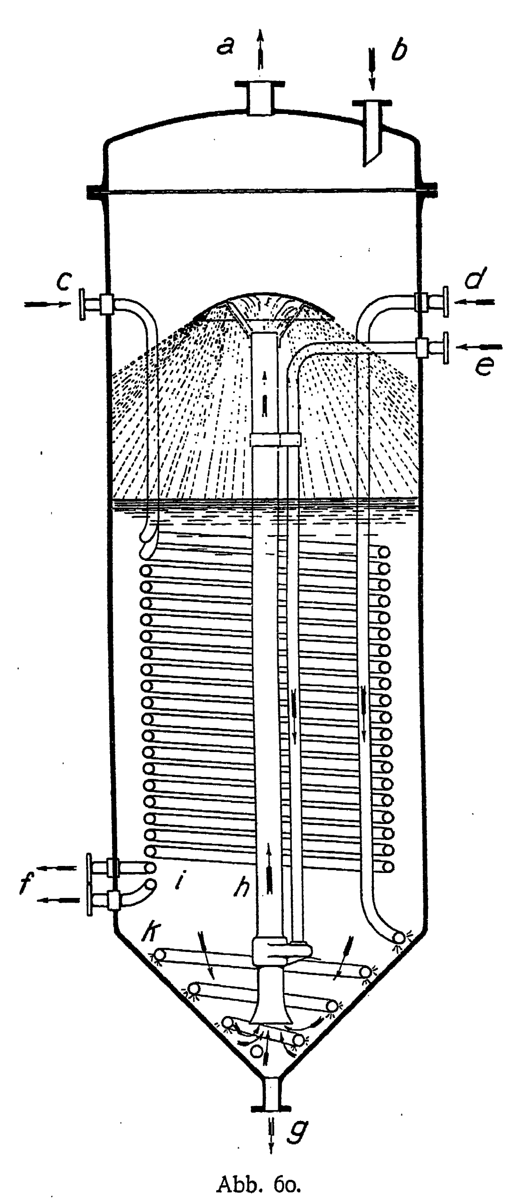


Abb. 60.

Bei der diesem kleinen Apparat nachgebauten großen englischen Fabrik, ebenso wie später in anderen großen Werken, erhielten die Härtungskessel eine hohe zylindrische Form, (Abb. 58). Diese Änderung hatte zunächst eine erhebliche Verringerung des Kraftbedarfs zur Folge. In einem anderen Werk ist man zu der Form des ursprünglichen Apparates nach Abb. 57 zurückgekehrt, indem man den Kraftbedarf durch ein den bekannten Taifunrührwerken ähnliches auf ein geringes Maß herabsetzte, unter Erreichung einer ausgezeichneten Wirkung. Bei dem Apparat nach Abb. 58 zeigte es sich später, daß die Wirkung des Rührwerkes bei dieser Form der Apparate fast ganz abgelöst wurde durch die Rührwirkung der kräftig aufsteigenden Gasblasen, so daß man das Rührwerk hätte stillsetzen können, wenn alsdann nicht ein Festsetzen des Katalysators am Boden zu befürchten gewesen wäre. In anderen Fabriken hat man auch diesen Schritt getan und arbeitet mit bestem Erfolg ohne Rührwerk, indem man das Absetzen des Katalysators durch eine geschickt angeordnete Gaseinleitung vermeidet. Es ist dies die engste Anlehnung des Härtungskessels an den im grundlegenden Patent beschriebenen Reagensglasversuch.

Auch Ellis (V.St.P. Nr. 1040532) arbeitet ohne Rührwerk und vermeidet das Absetzen des Katalysators, indem er dem Apparat Trichterform gibt (Abb. 59).

Ebenfalls verzichtet Borsig auf ein mechanisches Rührwerk und

macht dafür seine bekannte Mammutpumpe als Mischwerk nutzbar. (Abb. 60). Ähnlich andere.

Eine Mittelstellung zwischen dieser und der nächsten Gruppe nimmt der Apparat von Thompson & Maxted ein (Abb. 61). Diese treiben nicht nur das Wasserstoffgas mit Hilfe einer Umlaufpumpe durch die Flüssigkeit, sondern sie fördern ebenso das unten im Apparat befindliche Öl in den oberen Teil des Apparates, von wo es durch eine mit Widerständen versehene, dampfgeheizte Säule, dem aufsteigenden Wasserstoff entgegen, wieder nach unten fließt, solange, bis der gewünschte Sättigungsgrad erreicht ist.

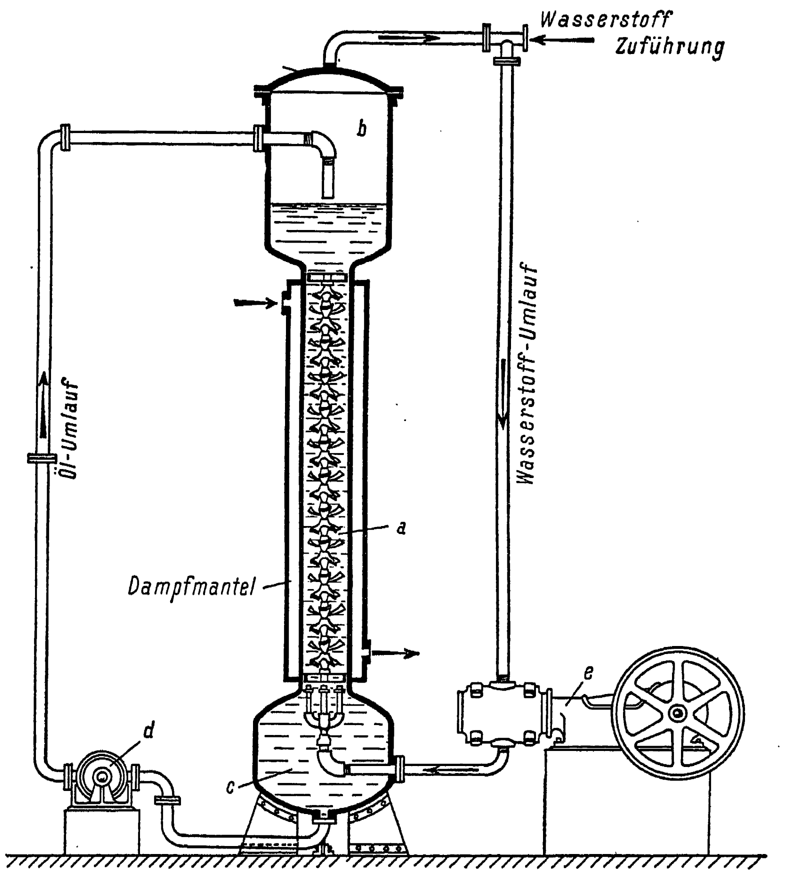


Abb. 61. Härtungsapparat mit Öl- und Gasumlauf von Maxted & Thompson.

Härtung in Gasatmosphäre.

Obwohl die Ausführungsform des Durchleitens von Gas durch die Flüssigkeit zweifellos die nächstliegende ist, stand doch der erste größere Apparat, welcher in fabrikmäßiger Ausführung, wenn auch eigentlich nur als großer Versuchsapparat, zum Arbeiten kam, der zweiten Gruppe näher, in der das Öl-Katalysatorgemisch auf irgendeine Weise in einer Wasserstoffatmosphäre ausgebreitet und verteilt wird. Es war dies der Apparat von E. C. Kayser (V.St.P. Nr. 1004035) Abb. 62.

Der Apparat besteht aus einem geschlossenen, zylindrischen horizontal liegenden Kessel, in welchem eine mit aus Drahtgewebe bestehenden Flügeln ausgerüstete starke Welle rotiert. Die Heizung geschieht durch einen Dampfmantel; ursprünglich geschah sie durch direktes Gasfeuer. Der Apparat wird zum 4. bis 5. Teil mit dem Gemisch von Öl und Katalysator beschickt, durch das Rohr K wird Wasserstoff eingeleitet, durch L kann der überschüssige Wasserstoff entweichen. Werden die Rührflügel in Umdrehung gesetzt, so beladen sie sich mit dem Öl-Katalysatorgemisch und setzen es mit einer sehr großen Oberfläche der Wasserstoffatmosphäre aus. An der Stelle seiner Ausarbeitung und des Probebetriebes mit ihm sah man jedoch von seiner Einführung in den Fabrikbetrieb zugunsten der oben beschriebenen aufrechten Apparatur nach Abb. 58 ab; dagegen wurde der Kaysersche Apparat später in Amerika bei Procter & Gamble in Cincinnati eingeführt, wo er trotz seiner Schwerfälligkeit lange Jahre mit bestem Erfolg gearbeitet hat, vielleicht heute noch arbeitet.

Besser wird die Aufgabe der Verteilung des Ölgemisches in einer Gasatmosphäre durch den Apparat von Wilbuschewisch gelöst (siehe Abb. 32,

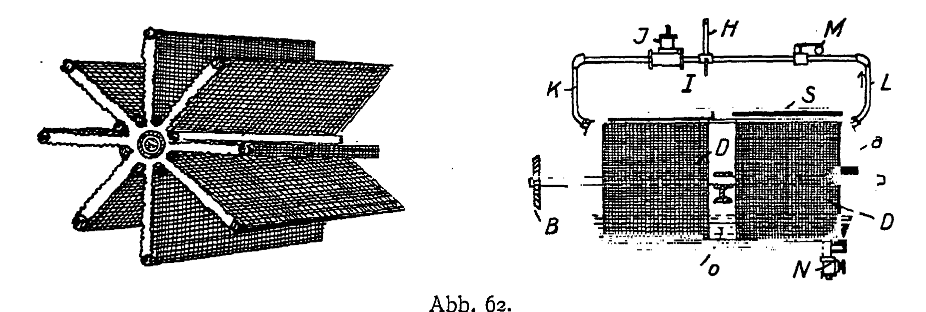


Abb. 62.

Seite 206.) Er ist gebaut nach den Grundsätzen, die von Freysoldt in seiner Broschüre „Die Dissiparische Arbeitsmethode“ Friedländer & Sohn, Berlin, 1901) in allen erdenklichen Ausführungsformen grundsätzlich, wohl über das Ziel hinausschießend, für alle chemischen Reaktionen empfohlen worden ist: Zerstäuben der reagierenden Stoffe miteinander und gegeneinander. Merkwürdig ist, daß trotz dieser ausführlichen Vorveröffentlichung doch ein Patent auf den Apparat erteilt worden ist.

Grundsätzlich gleich ist dem Apparat von Wilbuschewitsch der von Testrup (Engl. P. Nr. 7726/1910, siehe Abb. 45, Seite 228). Beide Apparaturen bestehen aus mehreren Härtungskesseln, heizbar durch Dampfmantel, in denen Öl und Katalysatorgemisch durch geeignete Düsen unter Zerstäuben hineingespritzt wird. Die Kessel sind mit Wasserstoff von mehreren Atmosphären Druck gefüllt. Die sich am Boden ansammelnde Flüssigkeit, durch die erste Zerstäubung schon teilweise gehärtet, wird beim Wilbsuchewitsch-Apparat durch eingepumpten Wasserstoff mit Hilfe einer besonders konstruierten Düse teilweise noch einmal dem von oben kommenden Staubregen entgegen zerstäubt siehe Abb. 33, Seite 208, zum Teil wird sie durch eine besondere Pumpe oder auch durch den im Härtungskessel herrschenden Druck in den daneben stehenden unter etwas geringerem Druck stehenden ganz gleich konstruierten Kessel hinübergedrückt oder auch gepumpt, wo sich genau derselbe Vorgang noch

einmal abspielt, die Härtung wieder einen Schritt weiter treibend. Dies soll sich noch in einem dritten oder vierten Kessel wiederholen, bis das Öl aus dem letzten Kessel mit dem gewünschten Härtungsgrad abfließt, um dann durch eine Zentrifuge vom Katalysator befreit zu werden. Der Testrupapparat unterscheidet sich vom Wilbuschewitsch-Apparat eigentlich nur dadurch, daß im ersteren nur eine einmalige Zerstäubung in jedem Kessel vorgesehen ist.

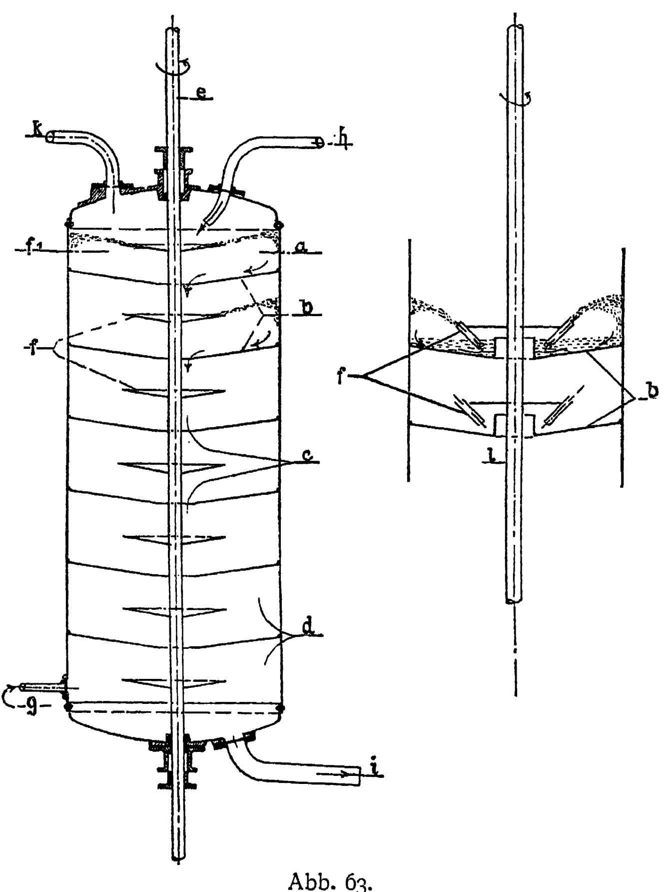


Abb. 63.

Diesen Apparaten liegt der Gedanke zugrunde, eine ununterbrochene Arbeitsweise zu ermöglichen. Ob die ununterbrochene Arbeitsweise irgendwo tatsächlich befolgt wird, ist dem Verfasser nicht bekannt; in mehreren Anlagen, die der Verfasser kennen zu lernen Gelegenheit hatte, hat man auf diese Methode verzichtet und es für zweckmäßiger gefunden, jeden einzelnen Apparat satzweise für sich arbeiten zu lassen, indem man ihn mit einer bestimmten Menge Öl beschickt und dieses mit Hilfe einer Kreiselpumpe so lange von unten nach oben durch die Zerstäubungsdüse im Kreise herumtreibt, bis der gewünschte Härtungsgrad erreicht ist. An die Stelle der von Wilbuschewitsch ebenfalls nach Freysoldts Vorschlage (l. c), vorgesehenen Zentrifuge ist wohl überall die Filterpresse getreten.

Die Zerstäubungdüsen sind vielfach verlassen worden; sie sind z. B. im Apparat von Francke-Bremen durch eine schirmförmige Ausbreitung des zirkulierenden Öles ersetzt (siehe auch Abb. 60). Andere pumpen das Öl einfach in scharfem Strahle senkrecht auf die Oberfläche des Kesselinhalts und haben auch hiermit guten Erfolg. Wieder andere mischen Öl und Wasserstoff schon vor der Zerstäubung innerhalb besonders konstruierter Düsen.

Ein Apparat zur kontinuierlichen Härtung ist nach Angaben des Verf. im D. R. P. Nr. 340061 von Schlinck & Co. Hamburg vorgeschlagen. Das Öl-Katalysatorgemisch wird in den mit Wasserstoff gefüllten Apparat ununterbrochen eingepumpt und fließt über ein System an einer sich drehenden Welle befindlichen, tellerförmigen Scheiben, durch die es gegen die Kesselwand geschleudert und dadurch in der Wasserstoffatmosphäre zerteilt wird. Feststehende, schwach zur Mitte geneigte Böden, die zwischen den einzelnen sich drehenden Schleudertellern angebracht sind, zerlegen den Apparat in einzelne Kammern, auf deren Boden sich das zerstäubte Öl wieder sammelt, von wo es auf den jeweils nächsten Schleuderteller abfließt, auf dem sich dasselbe Spiel wiederholt. Der Apparat hat Ähnlichkeit mit dem bekannten Feldschen Gaswäscher. Unten fließt das Öl in gehärtetem Zustande fortwährend ab. Der Härtungsgrad soll durch langsamere oder schnellere Zuführung des Rohöls geregelt werden. Der Apparat kann, wie die meisten Härtungsapparate, sowohl unter Druck wie ohne solchen arbeiten. Zur Heizung ist ein in der Zeichnung nicht angegebener Dampfmantel vorgesehen. (Abb. 63).

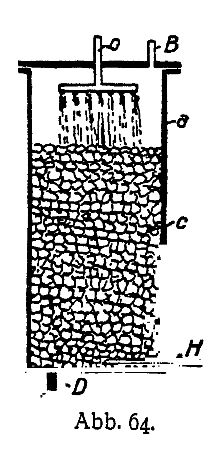


Abb. 64.

Apparate mit festgelagertem Katalysator.

An diese Gruppe von Apparaten schließt sich als Untergruppe eine Reihe von Apparaten an, bei denen der Katalysator, ähnlich wie bei den Destillationshärtungsapparaten, festgelagert ist und das Öl in einer Wasserstoffatmosphäre darüber rieselt. Nach einem Patent von Erdmann (D. R. P. Nr. 211669) wird das Öl in zerstäubter Form oder in Form feiner Tropfen in eine Kammer gesprengt, die auf Bimsstein oder dgl. verteiltes Nickel enthält. (Abb. 64.)

Ellis verwendet einen festgelagerten Katalysator, Amer. P. A. Nr. 1026156 (Abb. 65), indem er diesen in gekörnter Form in Zylinder füllt. Der Katalysator ist in der Zeichnung bei C sichtbar. Das Öl wird bis zur gewünschten Sättigung, wie beim Apparat von Maxted & Thompson, durch eine Umlaufpumpe im Kreise herum über den Katalysator geführt, der Wasserstoff ebenfalls in entgegengesetzter Richtung. Abb. 66 amerik. Pat. Nr. 1040531 zeigt ungefähr denselben Apparat hauptsächlich mit dem Unterschied, daß der Katalysator den Raum nicht ganz ausfüllt, sondern schichtenweise auf Trägern ruht. Hierdurch soll ein gleichmäßigerer Durchgang des Wasserstoffs erreicht werden. Mit unter das amerik. Pat. Nr. 1026156 (vgl. Abb. 65) fällt ein dreiteiliger Apparat mit drei nicht senkrechten, sondern schwach geneigten, fast wagerechten Katalysatorröhren, die durch Dampfmäntel geheizt werden. Vom Behälter aus fließt das Öl durch den Apparat, während Wasserstoff in entgegengesetzter Richtung hindurchströmt. Diese Anordnung soll die Anwendung differierender Heiztemperaturen gestatten, so daß beispielsweise das Öl auf eine Temperatur

erwärmt werden kann, die seinem „spezifischen Hydrierungsgrad" zu einem gegebenen Punkt entspricht. Es ist dies freilich bei allen übrigen Apparaten, soweit durch die Wahl des Katalysators keine bestimmte Temperatur bedingt wird, ebensogut möglich.

Ein Apparat der Badischen Anilin- und Sodafabrik soll in der Weise unter einem Druck von über 50 at. arbeiten, daß das Öl oben in den Apparat eingepumpt wird und unten durch ein geeignetes Ventil austreten kann. Die Härtung soll bei einmaligem Durchgang durch den Apparat beendet sein, so daß auf diese Weise ein ununterbrochenes Arbeiten erreicht werden kann.

Schlinck (D. R. P. Nr. 252320), lagert den Katalysator, in diesem Falle Palladium, in die Wand einer Zentrifuge, durch die alsdann Öl und Gas durch Zentrifugalwirkung hindurchgetrieben werden sollen. Auch von anderer Seite ist eine ähnliche Bauart vorgeschlagen worden.

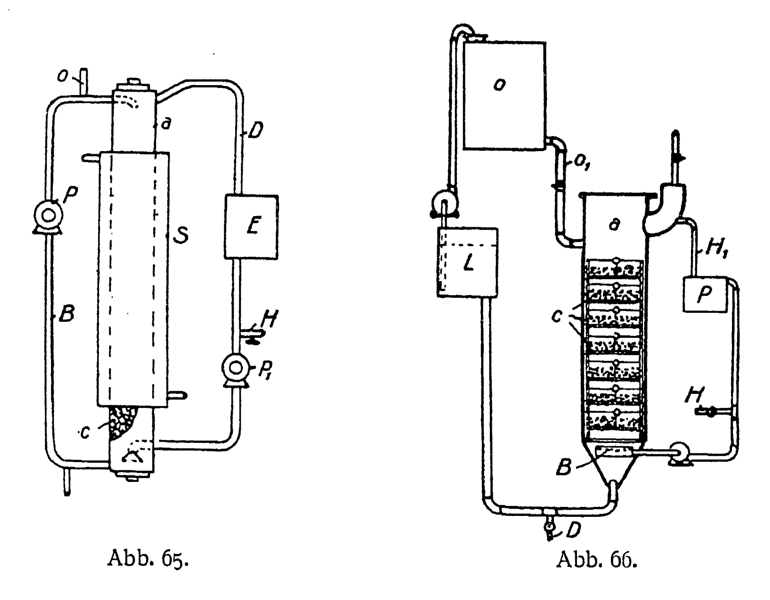


Abb. 65. Abb. 66.

Andersen (D.R.P. Nr. 277222) will die Wandung, Rührer, Verteilungsflächen usw. des Reaktionsgefäßes aus porösem katalysierenden Metall herstellen.

Roy-Morson benutzt Metallgewebe als Katalysator (engl. P. Nr. 119639/1917).

Von diesen letzteren Apparaten ist kaum viel Erfolg zu erwarten.

Dewar & Liebmann schlagen geeignetes Katalysatormetall (Pd) auf Stoffgewebe nieder und bewegen dieses durch das Öl und den Gasraum (holl. P. 6027).

Über einen neuerdings von Lush vorgeschlagenen Apparat mit einem neuartigen grobstückigen Nickelkatalysator sind Betriebsergebnisse noch nicht veröffentlicht (Journ. soc. chem. ind. 1923, Nr. 21).

So zahlreich die Apparate mit fest gelagertem Katalysator auch vorgeschlagen und patentiert sind, hat Verfasser doch nicht in Erfahrung bringen können, daß irgendwo ein solcher in Benutzung wäre. Es ist auch zu bezweifeln, daß eine solche Anordnung für Ölhärtungszwecke in Wirklichkeit Vorzüge vor dem Arbeiten mit pulverförmigem Katalysator aufwiesen.

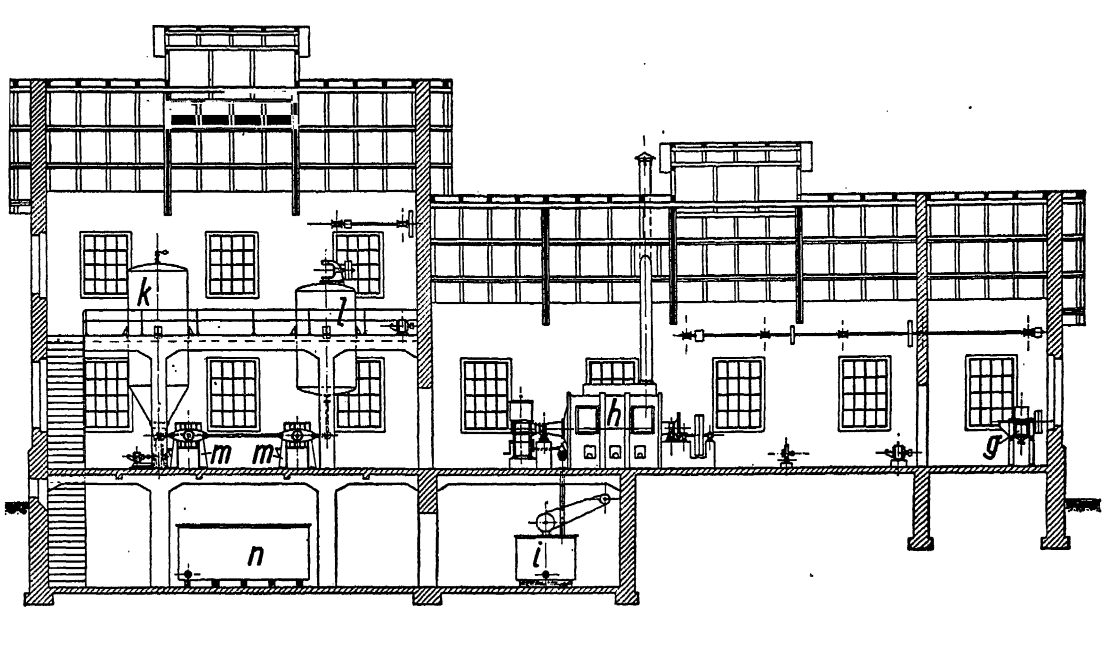
Allgemeines zu den Härtungsapparaten.

Die vorstehend aufgeführten Apparate mögen als ein paar Beispiele der großen Mannigfaltigkeit der Apparaturen dienen, die sich auf dem Gebiet der Fetthärtung eingestellt hat. Ihre Gesamtzahl mag sich wohl auf Hundert belaufen.

Verfasser hatte Gelegenheit, eine große Zahl von Härtungsfabriken und deren Apparaturen kennen zu lernen und fand dabei, daß die meisten dieser Apparate, sämtlich mit pulverförmigem, nicht fest gelagertem Katalysator, durchaus zufriedenstellend arbeiteten und in ihrer Leistungsfähigkeit so wenig von einander abwichen, daß fast jeder Fabrikleiter bei einer Vergrößerung seines Betriebes bei der in seiner Fabrik arbeitenden Konstruktion blieb, obwohl er Gelegenheit gehabt hätte, zu einer anderen überzugehen. Dies bezieht sich, wie im Gegensatz zu den Laboratoriumsbefunden von Ubbelohde und Svanoe (Z. ang. Ch. 1922 S. 269 „Vergleichung des Wirkungsgrades usw.", s. auch S. 209 ff.) hervorgehoben sei, für die Praxis auch auf den Vergleich des Mischungsverfahrens (Normann) mit dem Zerstäubungsverfahren nach Wilbuschewitsch. Es bezieht sich auch nicht nur auf die gleichen Katalysatoren (Kieselgur-Katalysatoren), sondern auch auf die meisten übrigen Katalysatoren wie Karbonat, Formiat usw. Traten irgendwo einmal Mängel zutage, so waren diese nur ausnahmsweise auf die Konstruktion selbst, dagegen in der Regel auf deren mangelhafte Ausführung zurückzuführen. Eine große Rolle spielt ein sachverständiges Umgehen mit den Apparaten, und Verfahren, was sehr oft zu vermissen ist. Im ganzen kann man sagen, daß es bei der Auswahl eines Härtungsapparates weniger auf die Konstruktion und das besondere Verfahren, als auf Einfachheit ankommt. Selbst die einfachsten der beschriebenen Apparate arbeiten in geübter Hand mit einem nicht gar zu schlechten Öl schon so energisch, daß man häufig künstliche Kühlung anwenden muß, damit die Temperatur nicht auf eine das Öl schädigende Höhe steigt, so daß Versuche, „noch bessere" Rührwerke zu ersinnen, meist recht überflüssig sind.

Daß man bei dem Apparat nach Abb. 32 S. 206, der für eine ununterbrochene Ausführung der Härtung gedacht ist, derart, daß das Rohöl an einer Stelle in gleichmäßigem Flusse in den Apparat eintreten und ebenso gleichmäßig an andrer Stelle in gehärtetem Zustande abfließen soll, diese Arbeitsweise aufgegeben hat, wurde schon erwähnt. Auch andere Apparate sind für diese Arbeitsweise vorgesehen worden. Diese setzt aber eine stets völlig gleichbleibende Beschaffenheit aller am Härtungsvorgang beteiligten Stoffe und Umstände voraus; stets gleiche Zusammensetzung des Gases, gleiche Art und gleiche Reinheit des Öles, gleichbleibende Wirkungskraft der Katalysators, gleichen Druck usw. Ist diese Gleichmäßigkeit nicht vorhanden, dann würde die ununterbrochene Arbeitsweise eine so scharfe Aufmerksamkeit, ein sorgfältiges fortwährendes Nachregulieren der Arbeitsbedingungen erfordern, wie es praktisch wohl nur ausnahmsweise erreichbar erscheint. Aus diesem Grunde verdient im allgemeinen das satzweise Arbeiten den Vorzug.

Vielfach zeigt sich bei den Erbauern der Härtungsapparate die Neigung, die mechanischen Rührwerke zu verlassen, zugunsten des Durchmischens des Kesselinhaltes mittels eines kräftigen Wasserstoffüberschusses oder durch Umpumpen des Öles im Kreislauf zur Erzielung seiner Zerteilung in einer Wasserstoffatmosphäre. Beide Wege haben sich in der Praxis als brauchbar



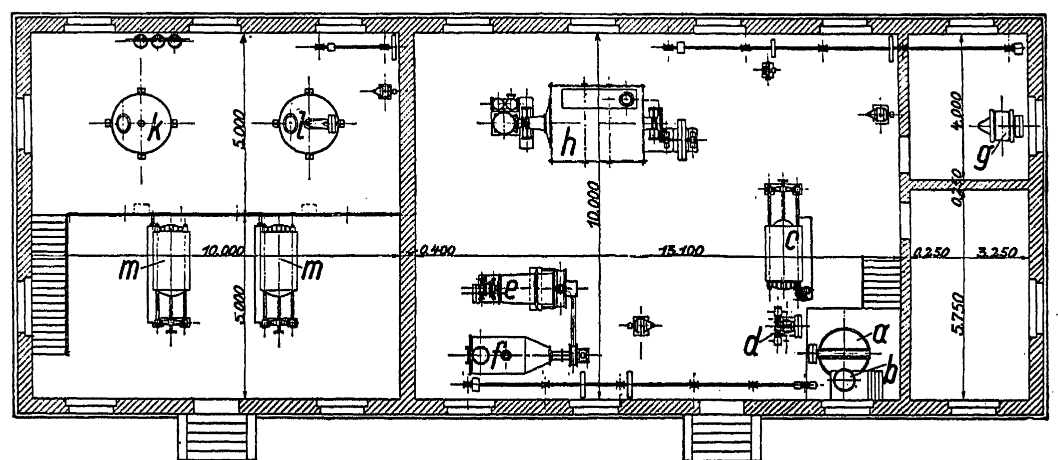
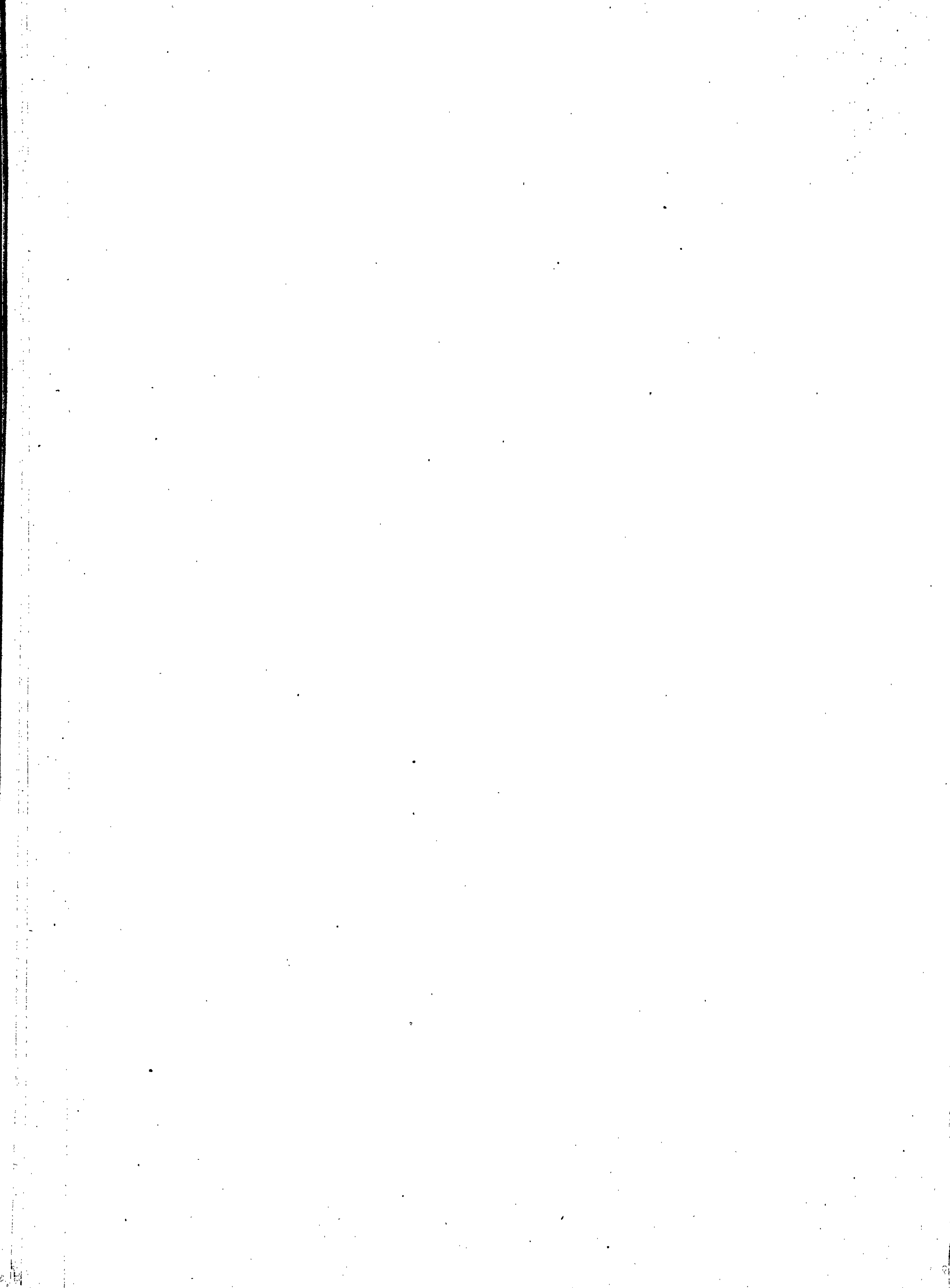


Abb. 68. Aufriß und Grundriß einer Ölhärtungsanlage. Bauart Francke-Werke, Bremen.



erwiesen. Beim Umpumpen des katalysatorhaltigen Öles ist ein starker Pumpenverschleiß zu befürchten; die dem Verf. hierüber vorliegenden Erfahrungen sind widersprechend. Auch hier wird die sachverständige und sorgfältige Behandlung eine große Rolle spielen.

Autogengeschweißte Nähte sind an unter Druck stehenden Gefäßen zu vermeiden; sie sind in der Haltbarkeit, namentlich wenn der Druck stark schwankt, unzuverlässig und werden leicht brüchig. Sodann sind sie unter Druck auch nicht immer dicht und schwitzen aus feinen Poren Öl aus, selbst wenn sie von geübten Fachleuten hergestellt sind.

Als Baustoff für Härtungsapparate dient in erster Linie Eisen. Einige Firmen wählen Aluminium, doch habe ich bisher keinen Vorzug dieses Metalles gegenüber Eisen feststellen können. Nur bei dauernder Härtung stark saurer Öle findet ein verhältnismäßig starker Angriff des Eisens statt, wodurch nicht nur das Fett infolge Eisenaufnahme gebräunt wird, sondern auch die Apparate an den Nieten leicht undicht werden. In diesem Falle ist Aluminium natürlich vorzuziehen.

Die Gesamtapparatur.

Einen guten Überblick über die Anordnung sämtlicher zur Härtungsanlage gehörenden Apparate gibt die aus dem Jahre 1908 stammende schematische Skizze (Abb. 67) der Härtungsanlage, welche bei der Firma Leprince & Siveke in Herford eingerichtet wurde. Da diese Anlage für mehrere bedeutende Werke zwar nicht genau kopiert wurde, aber doch im wesentlichen vorbildlich gewesen ist, möge sie etwas eingehender trotz ihrer primitiven, nur für den „Hausgebrauch" ausgeführten Zeichnung abgebildet und beschrieben werden.

Oben in der Zeichnung sehen wir den Katalysator-Reduzierapparat, den „Röster", dessen Beschreibung auf S. 304 gegeben ist, links den Wasserstofferzeuger, in welchem Wasserstoff hergestellt wurde durch Überleiten von Wasserdampf über glühende Gußeisenspäne in stehender Retorte. Die Füllung der Retorte mit groben Drehspänen geschah von oben, die Entleerung des ausgenutzten, bzw. in Sesquioxyd übergeführten Eisens durch Öffnen eines unteren Verschlußdeckels und Herausfallenlassen des zu einem Zylinder zusammengebackenen Oxydes. Die Wiederreduktion des Oxydes durch technisches Gas war damals noch nicht bekannt. Die Heizung geschah durch Koksfeuer.

Der durch Reduktion des Nickeloxyds im Röster gebildete Wasserdampf trat mit dem Wasserstoffüberschuß in einen Kühler, in dem der Wasserdampf kondensiert wurde, von da aus in eine als Wasserfang dienende Vorlage, von dieser in zwei weitere Waschgefäße, von denen eines mit Natronlauge, das andere mit Schwefelsäure beschickt war. Von hier aus wurde das Gas in den Gasometer geleitet. Aus dem Gasometer wurde das Gas durch einen Gaskompressor angesogen und in den oben beschriebenen (Abb. 57) Härtungskessel gepumpt. Das Entleeren des Apparates nach beendeter Härtung geschah mit Hilfe des auf etwa 2 Atmosphären verminderten Wasserstoffdruckes des Härtungskessels durch eine Filterpresse, welche den Katalysator zum abermaligen Gebrauch zurückhielt.

In Anschluß hieran seien einige neuere Anlagen in Abbildung gezeigt und kurz besprochen. Abb. 68 gibt die von den Francke-Werken in Bremen gebaute Anlage wieder. Im Mischbehälter a wird Nickelsulfat in Wasser ge-

löst und mit Kieselgur vermischt, sodann wird aus dem Laugenbehälter b Sodalösung in entsprechender Menge zugesetzt. Der Inhalt des Mischbehälters wird alsdann mittels einer Filterpreßpumpe d durch eine Filterpresse c gedrückt, in welcher die Kieselgur mit dem auf ihr niedergeschlagenen Nickelkarbonat als Kuchen zurückbleibt, aus dem das noch anhaftende Natriumsulfat mit Wasser ausgewaschen wird. Die Katalysatorkuchen werden dann in der Trockentrommel e durch Heißluft getrocknet, die hierzu erforderliche Heißluft wird durch ein Gebläse aus dem Reinheißlufterzeuger f angesaugt und über die Katalysatormasse im Innern der Trommel geleitet. Nach der Trocknung wird die Masse in einer Kugelmühle g staubfein gemahlen, in den Reduzierapparat h gebracht und hier das Nickelkarbonat mittels Wasserstoff bei etwa 500° zu metallischem Nickel reduziert. Der Reduzierapparat besteht aus einer drehbaren schmiedeeisernen Trommel, die durch Wassergas geheizt wird. Nach der Reduktion und erfolgtem Abkühlen, sowie nach Ersatz des Wasserstoffs durch Kohlensäure, wird der Katalysator unter Luftabschluß mittels Fallrohr in den Vorratsbehälter i abgelassen und in Öl eingerührt.

Das zu härtende Öl wird mittels Pumpe dem Autoklaven k zugeführt und in diesem durch eine Heizschlange erwärmt; sodann wird der entsprechende Prozentsatz Katalysator aus dem Vorratsbehälter übergepumpt und ein Wasserstoffstrom mit 5—8 at. Druck durch das Ölgemisch hindurchgeleitet. Währenddessen wird das Öl in ständigem Kreislauf durch eine Pumpe am Trichterboden abgesaugt und durch ein Steigrohr im oberen Autoklavenraum fein verteilt, wodurch der Katalysator mit Öl und Wasserstoff dauernd in inniger Vermischung gehalten wird. Ist der gewünschte Schmelzpunkt erreicht, wird das Öl abgekühlt und durch die Filterpresse m gedrückt, wo der Katalysator als Kuchen zurückbleibt. Das Hartöl fließt zu dem durch Dampfschlange heizbaren Behälter n. Das Montejus l dient zur Aufnahme des Autoklaveninhalts, falls die Pressen nicht sofort in Betrieb genommen werden können, so daß der folgende Härtungssatz keine Verzögerungen zu erleiden braucht. Aus diesem Druckbehälter kann während der nächsten Härtung das Öl durch die Pressen gedrückt werden.

Der Wasserstoffverbrauch dieser Anlage wird angegeben auf 4—8 cbm für 100 kg Öl, je nach Art des Öles, im Mittel etwa 6 cbm; der Dampfverbrauch auf 25—30 kg. Der Kraftbedarf dieser Anlage für 10000 kg Tagesleistung beträgt für den Anteil der Pumpen, Rührwerke, Gebläse und Apparate der Härtungsanlage etwa 39 PS (Spitzenleistung). Der Bedarf an Kühlwasser beträgt im Mittel 130 kg für 100 kg Öl. Das Schema einer vollständigen Härtungsfabrik gibt Abb. 69 wieder.

Abb. 70 zeigt eine entsprechende Anlage der Firma A. Borsig, in Tegel bei Berlin. In dem Härteapparat 3 wird das zu verarbeitende Öl je nach Art des verwendeten Katalysators auf etwa 180—250° angewärmt; unter Zusatz einer dem Ölquantum entsprechenden Katalysatormenge (etwa 0,5—1,0 Proz. bezogen auf die Ölmenge) wird dann Wasserstoff bei ganz geringem Druck hindurchgeleitet. Der Apparat besitzt ebenso wie der Apparat der Firma Francke kein mechanisch angetriebenes Rührwerk und keine Stopfbüchse, so daß Wasserstoffverluste durch eine solche ausgeschlossen sind. Die Mischung des Kesselinhaltes erfolgt durch die schon oben erwähnte, nach dem Prinzip der Mammuthpumpe gebaute Spezialrührvorrichtung. Der von dem Öl nicht aufgenommene Wasserstoff wird durch eine besondere Waschvorrichtung

automatisch von den aus dem Öl mitgenommenen üblen Gerüchen gereinigt und durch eine Pumpe immer wieder in den Prozeß eingeführt. Sobald der gewünschte Schmelzpunkt erreicht ist, wird das gehärtete Öl abgekühlt, und danach in einer Filterpresse 7 der Katalysator vom Öl getrennt. Das gehärtete Öl fließt zur weiteren Verwendung von der Filterpresse ab. Der Katalysator kann mehrmals hintereinander gebraucht werden. Ist er schließlich unwirksam geworden, so wird er in der im Bilde dargestellten Regenerierungsanlage wiederbelebt und kann von neuem verwendet werden.

Als Kraftbedarf wird für diese Anlage bei einer Härtung von täglich 20000 kg Tran angegeben 400 KW/St.; an Materialienverbrauch 7000 kg Dampf, 80 cbm Kühlwasser und 2000 cbm Wasserstoff.

Besondere Sicherheitsmaßregeln gegen Explosion sind in einer Härtungsfabrik nicht notwendig. Eine gewisse Vorsicht ist beim Arbeiten mit Wasserstoff natürlich immer geboten. Durch Mischung mit Luft kann Knallgas gebildet werden, welches unter besonders unglücklichen Umständen durch die katalytischen Eigenschaften des Nickels, beim Ausströmen aus Öffnungen, auch durch elektrische Aufladung (Meißner, Verh. D. phys. Ges. 1919. S. 369) zur Entzündung gebracht werden kann. Trotzdem ist eine Explosionsgefahr im allgemeinen nicht vorhanden, wenn man nur für eine ungehinderte Abzugsmöglichkeit für etwa irgendwo entweichenden Wasserstoff an der Decke des Arbeitsraumes sorgt, sodaß Gasansammlungen auf keinem Fall stattfinden können. Alsdann ist die Gefahr ebenso gering wie in einer Leuchtgasfabrik Selbstverständlich wird man hier wie dort offene Flammen und funkende Elektromotore vermeiden.

Allgemeines zur Härtung.

Durchmischung.

Im allgemeinen ist zu den Härtungsapparaten zu bemerken, daß natürlich die Härtung um so schneller vor sich gehen wird, je inniger die Vermischung von Öl und Wasserstoff und Katalysator ist. Dementsprechend wurde gefunden, daß in dem Laboratoriumsapparat (Abb. 56) die Härtungsgeschwindigkeit wesentlich von der Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers abhängt, wie Schaulinie (Abb. 71) zeigt. Dasselbe fanden Ubbelohde und Svanoe, vgl. Schaulinie Tafel 8, Z. ang. Ch., 1919, S. 10. Bei einem Betriebsapparat von 5000 kg Füllung, von zylindrischer Form nach Abb. 58, zeigte sich jedoch nur ein geringer Unterschied in der Härtungsgeschwindigkeit, ob das Rührwerk in Tätigkeit war oder ob es stillgesetzt wurde. Die Erklärung für diese Erscheinung wurde darin gefunden, daß das Durchmischen des Inhaltes schon durch das durchströmende Gas so weitgehend bewirkt wurde, daß die Wirkung des Rührwerkes kaum noch zur Geltung kam. Die Rührwerke derartiger technischen Apparate pflegen 100—200 Umdrehungen in der Minute zu machen.

Ähnliches gilt für eine vermehrte Wasserstoffzufuhr bei solchen Apparaten, bei denen während der ganzen Dauer der Härtung ein Strom von Gas durch den Apparat geleitet wird. Man wird in der Praxis bald an eine Grenze kommen, bei der eine weitere Verstärkung der Zufuhr zwecklos ist. Wo diese Grenze liegt, ist von Fall zu Fall so sehr verschieden und hängt auch

so sehr von der Form und Konstruktion der Apparate ab, daß sich eine Regel dafür nicht aufstellen läßt.

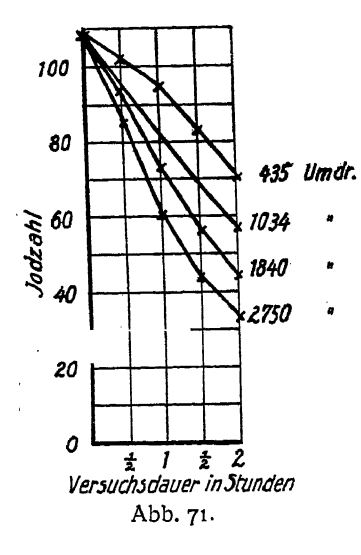


Abb. 71.

Druck.

Auch die Einwirkung des Druckes hängt ganz wesentlich von der Form des Apparates ab. In einem Rührautoklaven, welcher die Form und Maßverhältnisse der Abb. 57 hat, wird das Gas im wesentlichen aus der darüber stehenden Atmosphäre in das Öl hineingerührt. Die hineingerührten Gasblasen werden bei allen Drucken ungefähr gleich groß sein, ihre Dichte ist dagegen dem Druck proportional, die Anzahl der in das Öl eingerührten Gasmoleküle ist also ebenfalls dem Druck proportional. Dementsprechend fand Verfasser die Härtungsdauer in einem Laboratoriumsautoklaven, dessen Form in verkleinertem Maßstabe der Abb. 57 entsprach, angenähert umgekehrt proportional dem absoluten Druck; vgl. Schaulinie 72.

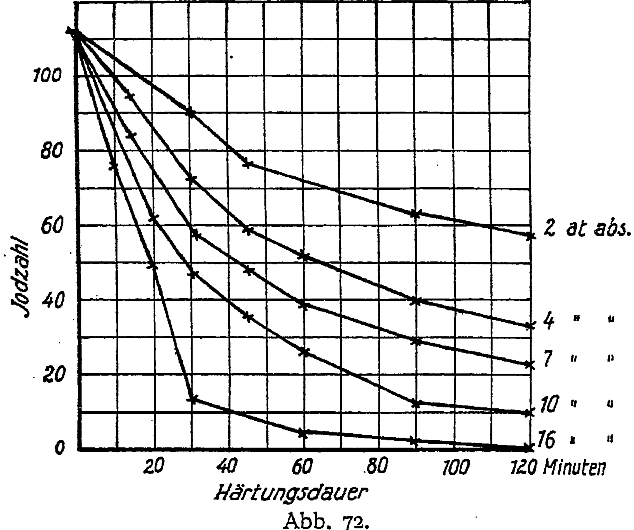


Abb. 72.

Entnehmen wir die zur Erreichung bestimmter Jodzahlen gebrauchten Zeiten aus vorstehender Abb. 72, so finden wir:

Jodzahl	Nach Minuten: (Druck 2	4	7	10	16 at. abs)	Verhältnis
70	70	32	22	17	11,5	6,08 : 2,78 : 1,9 : 1,48 : 1
60	105	44	28	21	14	7,5 : 3,15 : 2 : 1,5 : 1
50		66	42	28	17	3,88 : 2,47 : 1,65 : 1
40		90	58	40	20	4,5 : 2,9 : 2 : 1
30		140	88	53	28	5 : 3,14 : 1,9 : 1

Die angewandten absoluten Drucke waren 2, 4, 7, 10, 16 at. Diese verhalten sich wie 1:2:3,5:5, :8. Im Anfang der Härtung traten im Apparat begründete Unregelmäßigkeiten auf, deren Ursache erkannt, aber nicht beseitigt werden konnte. Darum zeigt das gesuchte Verhältnis zu Anfang, bei höherer Jodzahl, noch starke Abweichung von dem Verhältnis der Drucke, nähert sich diesem aber bei höherer Härtung (niedrigerer Jodzahl) schließlich durchaus befriedigend, wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich.

Dasselbe stellten Ubbelohde und Svanoe fest. (Z. ang. Ch. 1919, S. 257 ff., Tafel II).

In dem zylindrischen Betriebsapparat nach Abb. 58 dagegen, bei dem das Rühren im wesentlichen durch das durchstreichende Gas geschieht, fand Verfasser nur eine geringfügige Zunahme der Härtungsgeschwindigkeit mit steigendem Druck. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die Menge des vom Kompressor angesaugten Gases in allen Fällen dieselbe war, daß mithin auch die in das Öl eingerührte Anzahl der Gasmoleküle in allen Fällen gleich war, während sich die Größe der Gasblasen, ihre Gesamtoberfläche, vielleicht auch ihre Anzahl beim Arbeiten unter Druck verringert. Es zeigt sich beim Druck ebenso wie bei der Geschwindigkeit des Rührens, daß die Wirkung dieser beiden Größen auf den Verlauf der Härtung ganz wesentlich von der Form der angewandten Apparate abhängt, was für die Konstruktion von Härtungsapparaten von Wichtigkeit ist. Der Druck als solcher spielt, wenigstens im Bereich der technischen Möglichkeiten, offenbar keine direkte Rolle, sondern er wirkt nur durch die Ermöglichung der Anwesenheit einer größeren Anzahl von Gasmolekülen, andernfalls hätte das durch Schaulinie (Abb. 72) ermittelte Verhältnis der Härtungsgeschwindigkeit größer sein müssen, als das Verhältnis des angewandten Drucks.

Die Härtungstemperatur.

Diejenigen Katalysatoren, die dem Öl fertig zugesetzt werden, können auch ohne Druckanwendung die Wasserstoffanlagerung, wenn auch sehr langsam, schon bei Zimmertemperatur bewirken, wie Verfasser für den Kieselgur-Katalysator festgestellt hat. Die Härtungsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Temperatur.

Die Abhängigkeit des Härtungsfortschrittes von der Temperatur zeigen die beiden Schaulinientafeln 73 und 74, von denen die eine vom Verfasser, die andere von Ubbelohde und Svanoe, Z. ang. Ch. 1919, S. 261, aufgestellt ist. Die beiden Tafeln sind nebeneinander gestellt, um auf die Eigentümlichkeit aufmerksam zu machen, daß von einer gewissen Temperatur an die Anlagerung anfangs zwar, wie zu erwarten, schneller geht, bald aber hinter den Anlagerungen bei niedrigerer Temperatur zurückbleibt. Die Kurve von 200° schneidet die von 170° bzw. 165° nach einer Härtungsdauer von 45 bzw. 30 Minuten, die Kurve von 250° Abb. 73 durchschneidet die übrigen sogar schon nach wenigen Minuten. Die Ursache für diese Erscheinung ist offenbar das Einsetzen von Nebenreaktionen, deren Produkte den Katalysator schädigen oder für sich beanspruchen. Beide Versuchsreihen sind mit Baumwollöl ausgeführt; bei anderen Ölen wird dieser kritische Punkt möglicherweise an anderer Stelle liegen, doch liegen Untersuchungen darüber nicht vor.

In Übereinstimmung mit diesen Laboratoriumsversuchen hat sich in der Praxis für einigermaßen gute Öle und für den Kieselgurkatalysator die Temperatur von 180—200° als die günstigste für die Härtung erwiesen.

Die katalytische Hydrogenierung ist eine exotherme Reaktion, oder deutsch gesprochen: Die Wasserstoffanlagerung findet unter Wärmeentwicklung statt. Da nun, wie wir eben gesehen haben, die Reaktion mit fertigen Katalysatoren in geringem Maße schon bei Zimmertemperatur einsetzt und mit steigender Temperatur immer lebhafter wird, braucht die Anwärmung nur verhältnismäßig gering zu sein. Bei guten Ölen genügt zum Heizen gewöhnlicher Kesseldampf von 5—6 Atmosphären Druck vollständig, um die Wasserstoffanlagerung so lebhaft zu gestalten, daß die Temperatur auch bei abgestellter Heizung rasch weitersteigt, so daß sogar für künstliche Kühlung gesorgt werden muß, wenn die Temperatur nicht auf eine das Öl schädigende Höhe steigen soll. So konnte Verfasser Temperaturanstiege bis gegen 300° beobachten.

Die Kühlung der Apparate kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Entweder läßt man statt Druckdampf Wasser oder auch entspannten Dampf in die Heizschlange treten. Das Einlassen von Wasser in die Heizröhren wirkt sehr gut, hat aber den Nachteil, daß sich die Röhren bald

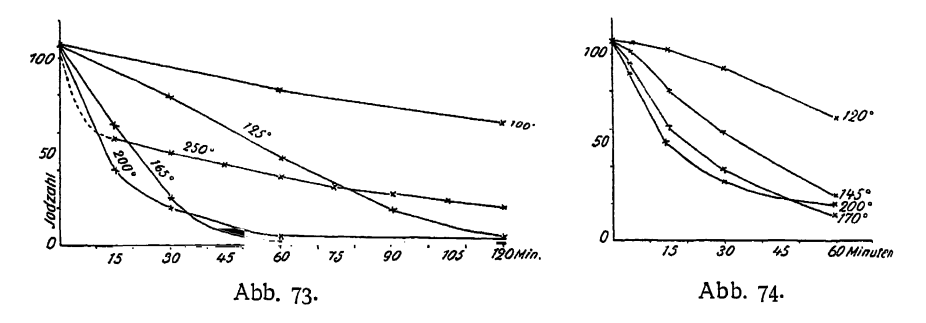


Abb. 73. Abb. 74.

mit Kesselstein zusetzen. Bei manchen Apparaten hat sich auch das Hindurchschicken eines verstärkten Wasserstoffstromes durch das Härtungsgut bewährt, der infolge seiner hohen spezifischen Wärme zur Kühlung sehr geeignet ist.

Für diejenigen Nickelverbindungen, die erst im Öl selbst durch Reduktion zu feinverteiltem metallischem Nickel, dem eigentlichen Katalysator, übergehen, ist für die Härtungsausführung eine untere Temperaturgrenze in ihrer eigenen Reduktionstemperatur gegeben. Diese Reduktionstemperatur liegt z. B. für das Nickelformiat bei 220—230°, für das Nickeloxyd gegen 250°, für das Karbonat ähnlich. Bis zu dieser Temperatur müssen diese Katalysatoren daher aufgeheizt werden, bevor die Wasserstoffanlagerung einsetzen kann. Hat sich genügend freies Nickel gebildet, so kann man mit der Temperatur wieder auf die oben als günstigste genannte von 180—200° heruntergehen. Einige Betriebsleiter wollen mit dieser Wiedererniedrigung der Temperatur ungünstige Erfahrungen gemacht haben. Verf. kann das aber nicht bestätigen.

Für diese Katalysatoren ist eine Heizung nötig, die mit Kesseldampf nicht mehr zu erreichen ist. An dessen Stelle tritt Ölheizung, indem man durch die Heizröhren oder den Heizmantel heißes Öl zirkulieren läßt. In einzelnen Fabriken hat sich diese Art der Heizung ganz gut bewährt; in anderen hat man viel Unannehmlichkeiten damit gehabt, sodaß man sie mit gutem Erfolg durch die bekannte Heißwasserheizung ersetzt hat. Das Schema einer

solchen von der Firma Opitz & Kloz in Leipzig gebauten Anlage gibt Abb. 75 wieder. Die Erwärmung der Masse erfolgt sehr rasch. Die Reaktionswärme kann mittels eines sogenannten Reaktionskühlers weggenommen

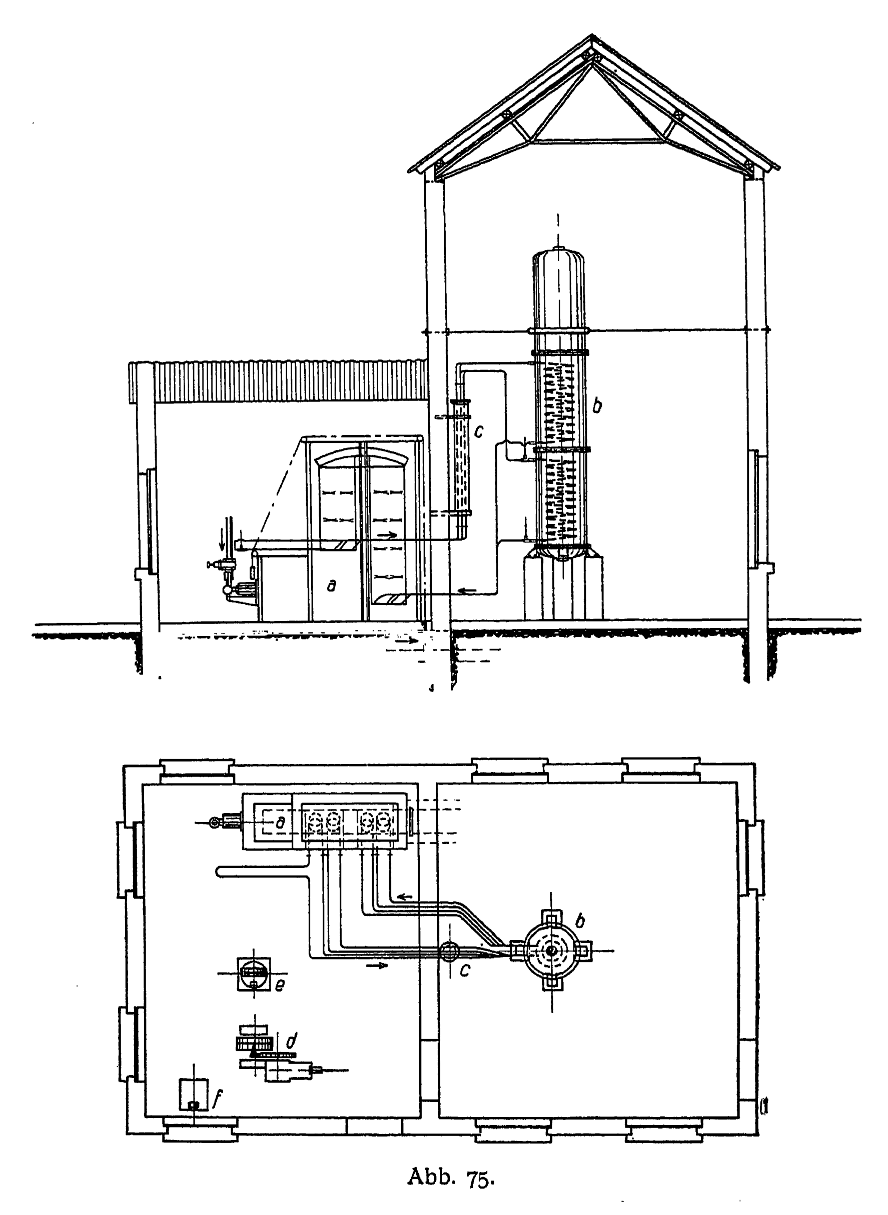


Abb. 75.

werden, sodaß sich die Temperatur auf 1^0 genau halten läßt. Dieser Reaktionkühler dient auch dazu, die Masse nach beendeter Operation auf die gewünschte Temperatur abzukühlen, d. h. die Heizanlage kann sofort in eine Kühlanlage verwandelt werden, ohne daß besondere Kühlrohre in den Härtungsapparat eingebaut sind.

Vorgänge bei der Härtung.

Daß die Wasserstoffanlagerung unter Wärmeentwicklung stattfindet, wurde bereits erwähnt, ebenso bis zu welcher Höhe die Temperatur dadurch ansteigen kann. Daß eine derartige Steigerung nicht ohne ungünstigen Einfluß auf das Öl bleibt, liegt auf der Hand; hauptsächlich macht sie sich durch eine starke Bildung freier Fettsäuren unangenehm bemerkbar, die ihrerseits wiederum das Eisen des Härtungskessels stark angreifen unter Bildung von fettsaurem Eisen, welches das Fett braun färbt.

Die Bildung von Nickelseife beschränkt sich im allgemeinen auf Spuren, wie im Gegensatz zu Behauptungen des Schrifttums hervorgehoben sein möge. Fettsaures Nickel wird bei höherer Temperatur in Gegenwart von Wasserstoff vielmehr in Nickel und freie Fettsäure zerlegt, worauf sogar ein Katalysatorpatent (amerik. P. Nr. 1145480) gegründet ist.

Bei sehr unreinen Ölen ist es zweckmäßig, die Temperatur über die angegebene Grenze von 180—200° hinaus steigen zu lassen oder sie gar durch stärkere Heizung künstlich höher zu treiben. Die Ursache für diese, dem vorher Gesagten scheinbar widersprechende Notwendigkeit ist, daß manche den Katalysator schädigende Verunreinigungen der Öle oder auch des Gases durch den Katalysator bei höherer Temperatur zu weniger schädlichen reduziert werden. Direkt festgestellt ist dies für das häufig in technischem Wasserstoff vorhandene Kohlenoxyd, welches bei 180—200° den Katalysator lähmt, bei höherer Temperatur aber in das harmlosere Methan[1]) übergeführt wird.

Neben der Absättigung der Doppelbindungen finden bei schlechten Ölen auch Nebenreaktionen statt, die unter Umständen die Hauptreaktion zurückdrängen können. In dieser Beziehung wirken namentlich die Oxydationsprodukte unangenehm, die durch die Einwirkung der Luft entstanden sind.

So beobachtete Verfasser im Großbetrieb vielfach bei der Hydrogenierung von Tran, daß eine Wasserstoffaufnahme ersichtlich stattfand, aber lange Zeit keine Härtung eintrat. Ein Verfolg dieser Erscheinung durch Bestimmung der Jodzahl und Hydroxylzahl gab das interessante Bild, daß die Hydroxylzahl eine Zeitlang stark abnahm, bevor die Jodzahl sich merklich änderte. Rechnet man die Jodzahl- und ebenso die Hydroxylzahlabnahme auf den Wasserstoffverbrauch um, der diesen Zahlen entsprechen würde, wobei ein Atom Jod einem, und eine Hydroxylgruppe zwei Atomen Wasserstoff entspricht:

$$ROH + 2H = RH + H_2O$$

so ergibt sich das in Schaulinie Abb. 76 dargestellte interessante Bild, daß in den ersten 2 Stunden der Härtung eine Wasserstoffanlagerung an Doppelbindungen überhaupt nicht stattfand, sondern nur eine Verringerung der Hydroxylzahl, d. i. eine Abspaltung solcher sauerstoffhaltiger Gruppen, die mit Essigsäureanhydrid sich zu verbinden vermögen. (In diesem Falle würde also aus dem Verbrauch an Wasserstoff ein Fehlschluß auf den Härtungsfortschritt gezogen worden sein (vgl. weiter unten S. 331.) Erst dann setzte die Härtung plötzlich ein. Für die Reduktion der Sauerstoffgruppen ist im vorliegenden Falle mehr Wasserstoff verbraucht worden als zur eigentlichen Härtung.

---

1) Vgl. Fußnote S. 309.

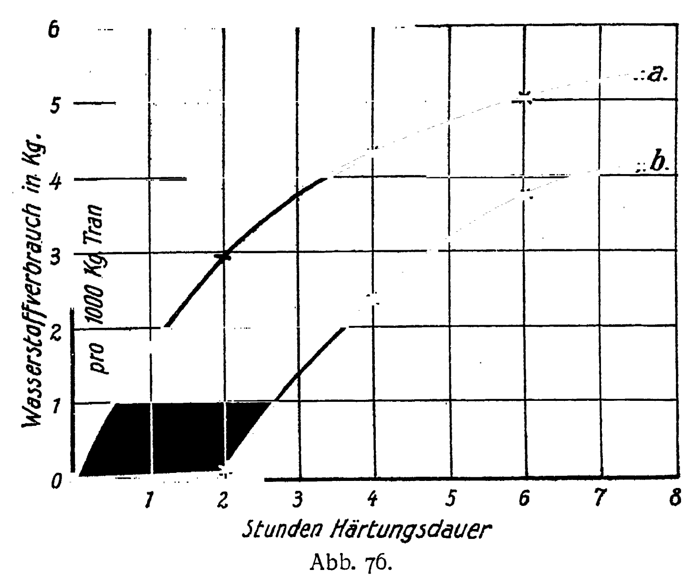


Abb. 76.

Abnahme von Jod- und Hydroxylzahl bei der Härtung; Wasserstoffverbrauch in kg pro 1000 kg Tran, berechnet aus der Abnahme von Jod- und Hydroxylzahl.

Apparatfüllung ca. 5000 kg Waltran, Kieselgurkatalysator entspr. ca. 1 $^0/_0$ Na, Temp. 180—190^0.

Tabelle 39.

Härtungsdauer Std.	a		b	
	Hydroxylzahl	Verbraucht kg H	Jodzahl	Verbraucht kg H
—	164.5 166.5	—	117.8 119.4	—
2	82.5 81.5	2.97	117.1 117.5	0.11
4	44.3 42.4	4.36	86.2 85.1	2.63
6	24.4 22.8	5.03	71.02 71.0	3.75
7$^1/_2$	16.05 18.05	5.3	67.8 67.3	4.05

Bei manchen Ölen, die im gesunden Zustande keine Hydroxylzahl haben, kann das Vorhandensein einer solchen als Anhaltspunkt für eine schlechte Härtbarkeit dienen. Z. B. erhielt Verfasser aus einer Reihe von Laboratoriums-Probehärtungen von Tranen, die sämtlich unter genau gleichen Arbeitsbedingungen ausgeführt wurden, das nachstehende Bild, in dem die aus den erreichten Schmelzpunkten gezogene Schaulinie das Spiegelbild der aus den Hydroxylzahlen gezogenen Schaulinie darstellt (Abb. 77). Die Hydroxylzahl gibt uns in diesem Falle also ein Maß für die Lufteinwirkungsprodukte im Tran.

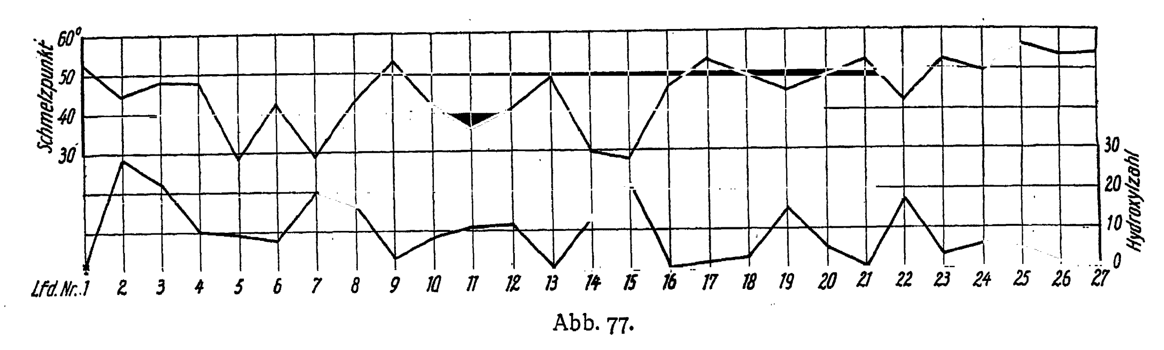


Abb. 77.

Im Gegensatz zu diesen Oxydationsprodukten der Öle stören die von Natur in den Ölen vorhandenen Hydroxylgruppen bei der Härtung nicht. Ein gutes Rizinusöl z. B. läßt sich mit Nickel-Kieselgur-Katalysator ganz besonders gut härten, ohne daß die Hydroxylgruppen wesentlich angegriffen werden. Als wenige aus vielen Beispielen seien folgende Zahlen mitgeteilt, aus denen die Geringfügigkeit der Hydroxylabspaltung hervorgeht:

Rizinusöl, gehärtet bei 180°	Hydroxylzahl	a) 133,5	Jodzahl	14
„ „ „	„	b) 140	„	11,4
„ ungehärtet	„	147,5	„	—
„ gehärtet bei 86—88°	Acetylzahl	155,6	„	2,4
„ ungehärtet	„	156,4	„	—

(Vgl. ferner die Diss. v. T. Jurgens, Nymwegen, „Über das Verhalten der Hydroxylgruppen".)

Die purgierenden Eigenschaften des Rizinusöles verschwinden aber trotzdem durch die Härtung, sie scheinen also nicht an den Hydroxylgruppen zu haften. Möglicherweise kommen sie aber infolge des hohen, weit über der Körpertemperatur liegenden Schmelzpunktes von 80—83° des gehärteten Rizinusöles nur nicht zur Wirkung.

Härtungsfortschritt und -beendigung.

Den Fortschritt und die Beendigung der Härtung, d. h. die Erreichung des gewünschten Härtungsgrades kann man durch Bestimmung des Schmelzpunktes einer Fettprobe im beiderseits offenen Glasröhrchen von etwa 1 mm lichter Weite feststellen. Manche Betriebsleiter haben eine große Geschicklichkeit in der Bestimmung des Erstarrungspunktes, indem sie die Quecksilberkugel eines Thermometers in eine Probe des flüssigen Fettes tauchen, einen Tropfen damit herausnehmen und unter Drehen des Thermometers an der Luft beobachten, bei welcher Temperatur der Fetttropfen erstarrt. Schmelzpunkt und Jodzahl gehen bei ein und demselben Fett genügend parallel, um mit einer für die Praxis ausreichenden Genauigkeit Schlüsse von einem auf das andere zuzulassen. Abb. 78 zeigt einige Schaulinien[1]), mit deren Hilfe das eine aus dem anderen abgelesen werden kann. Am Anfang und am Ende der Linien treten aber häufig Unregelmäßigkeiten auf, auf deren Ursache hier nicht eingegangen werden soll. Diese Unregelmäßigkeiten verhindern eine

1) Nach Bestimmungen meines früheren Mitarbeiters Dr. E. Hugel.

zuverlässige Schlußfolgerung, wenn man die Härtung ganz oder fast ganz zu Ende treiben will.

Will man, was allerdings selten vorkommt, so weitgehend härten, so würde die ausschlaggebende Untersuchung die Bestimmung der Jodzahl sein. Für die Betriebskontrolle dauert die Jodzahlbestimmung aber zu lange; man kann diese umgehen durch Bestimmung der Refraktion, z. B. im Zeißschen Butterrefraktometer, welches man, auf die nötige Temperatur geheizt, dauernd bereit stehen hat. Abb. 79 zeigt die Abhängigkeit von Refraktion und Jodzahl, die natürlich für jedes Öl einmal besonders festgestellt werden muß.

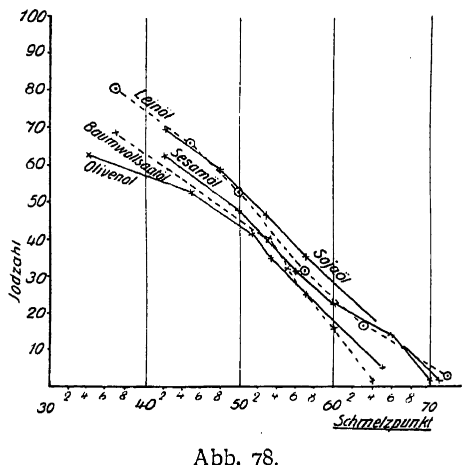


Abb. 78.

In anderen Fabriken stellt man den Fortschritt und die Beendigung der Härtung durch Messung des verbrauchten Wasserstoffes fest. Für diese Kontrollmethode ist eine völlige Dichtigkeit der ganzen Apparatur natürlich eine unerläßliche Vorbedingung; die Messung findet auf verschiedene Weise statt, die von den benutzten Härtungsapparaten in gewisser Weise abhängig ist. So stellt man in einigen Fabriken den Verbrauch einfach aus dem Druckverlust eines Wasserstoff-Hochdruckbehälters fest. Dies ist aber nur dann möglich, wenn nicht mit durchströmendem Gasüberschuß, sondern mit einer fest begrenzten Gasatmosphäre, wie es stellenweise geschieht, gearbeitet wird; geschieht das nicht, dann wird der Druckabfall im Hochdruckbehälter mit der Druckzunahme verglichen, die der aus dem Härtungskessel austretende Wasserstoffüberschuß in einem für dessen Aufnahme vorgesehenen Niederdruckbehälter erzeugt. Man würde auch den durch den Kompressor angesaugten Wasserstoff mit Hilfe einer Gasuhr messen und den austretenden Überschuß durch eine zweite Gasuhr zurückmessen können. Diese Arten der Messung des Härtungsfortschrittes

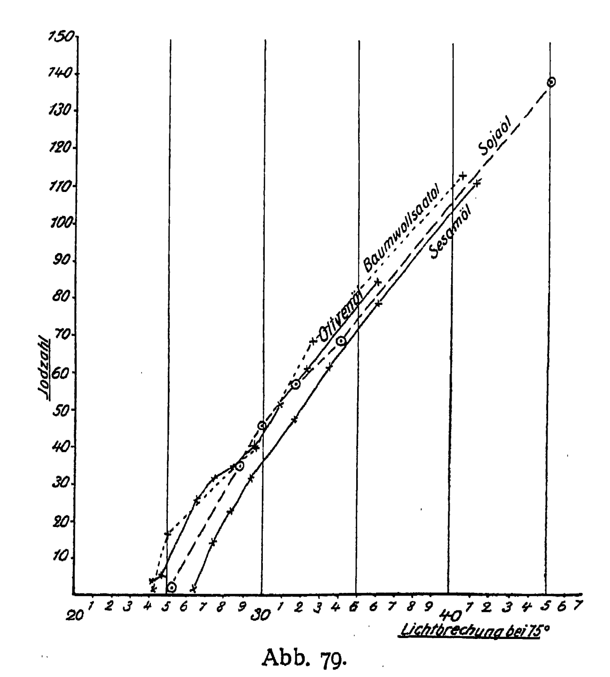


Abb. 79.

aus dem Wasserstoffverbrauch sind aber an die Voraussetzung geknüpft, daß die Öle keine gas- oder dampfförmigen Produkte in Nebenreaktion erzeugen, was manchmal in erheblichem Maße der Fall ist. (Vgl. S. 328—329.)

Aus der Menge des gehärteten Öles sowie der erreichten Jodzahlabnahme, läßt sich die Menge des verbrauchten Wasserstoffs auf folgende, einfache Weise berechnen:

2000 kg Baumwollsaatöl mit der Jodzahl 110 seien zu härten bis zur Jodzahl 30; die Abnahme würde also 80 Jodzahleinheiten betragen. Das Atomgewicht des Jods ist 126. 126 kg Jod äquivalent ist 1,0001 kg = 11,12 cbm Wasserstoff bei 0° oder 11,92 cbm bei 20°. 2000 kg Öl nehmen also auf:

$$\frac{2000 \cdot 11{,}92 \cdot 80}{126 \cdot 100} = 151{,}4 \text{ cbm bei } 20^0.$$

1000 kg also 75,7 cbm

Überschlägig kann man den Wasserstoffverbrauch in der Technik mit 8 cbm für 100 kg Öl annehmen.

Bei vollständiger Sättigung würden verbrauchen:

Tabelle 40.

	durchschn. Jodzahl	cbm Wasserstoff bei 0°	bei 20°
Ölsäure	89,96	79,4	85
Linolsäure	181,22	160	171,5
Linolensäure	273,80	241,6	259
Klupanodonsäure	368,70	325,5	349
Olivenöl	80	70,6	75,8
Erdnußöl	90	79,5	85,2
Kokosöl	9	7,95	8,5
Baumwollsaatöl	108	95,4	102,2
Sesamöl	110	97,2	104
Rüböl	100	88,3	94,7
Mohnöl	139	122,7	131,5
Leinöl	185	163,4	175,2
Rindertalg	40	35,3	37,9
Waltran	110	97,2	104
Robbentran	140	123,5	132,5
Dorschtran	150	132,4	142

Da man in der Praxis nur selten ein Öl ganz zu Ende härtet, ist der Wasserstoffverbrauch meist geringer: er entspricht der erreichten Jodzahlabnahme, vermehrt um die niemals ganz vermeidbaren Gasverluste durch Undichtigkeiten und bei manchen Ölen um den durch Nebenreaktionen verursachten Wasserstoffverbrauch. Nach der Erfahrung des Verf. beträgt der wirkliche Verbrauch etwa 110—120% der aus der erreichten Jodzahlabnahme berechneten Wasserstoffmenge.

Ist die Härtung bis zu dem gewünschten Punkte fortgeschritten, so wird die Wasserstoffzufuhr unterbrochen und der Härtungskessel durch eine Filterpresse entleert, in welcher der Katalysator zurückbleibt, um für die nächste Härtung von neuem verwendet zu werden. Die Trennung von Fett und Katalysator durch eine Zentrifuge, wie sie ebenfalls vorgeschlagen worden ist, wird praktisch wohl kaum irgendwo ausgeführt. Hat man die Härtung ganz ohne Druck vorgenommen, so wird man für die Filtration Pumpen anwenden. Stehen die Härtungsapparate unter Druck, so verringert man diesen auf 2—3 at. und treibt das Fett-Katalysatorgemisch mit diesem

Druck durch die Filterpresse. Hierdurch verläuft die Filtration besonders ruhig und gleichmäßig. Die Arbeiter erreichen in kurzer Zeit eine solche Geschicklichkeit im rechtzeitigen Schließen der Ventile, daß bei Beendigung des Filtrierens kaum wenige Liter Wasserstoffgas verloren gehen.

Bei mangelhafter Übung der Arbeiter ist es dem Verfasser wenige Male vorgekommen, daß eine Filterpresse durch freiwillige Zündung des austretenden Wasserstoffs im Brand geriet. Da sich diese anfänglichen Vorfälle glücklicherweise später nicht mehr wiederholten, gelang es nicht, die Ursache der Zündung mit Sicherheit festzustellen. Daß katalytische Zündung durch Nickel vorlag, ist wenig wahrscheinlich, da der fettdurchtränkte Katalysator, soweit er durch Verschmutzen oder durch Heraussickern aus den Filterpressen zugegen war, für eine Luft-Wasserstoff-Katalyse kaum in Betracht kommt. Wahrscheinlicher ist schon das Auftreten von elektrischen Ladungen, wie sie Meißner (Verh. d. Phys. Ges. 21. Jahrg., Nr. 11/12) beschreibt. Eine Gefahr besteht bei diesen Entzündungen nicht. Die Pressen lassen sich leicht mit Wasser löschen, und außer einem Verkohlen der aus der Presse herausragenden Filtertuchkanten findet keine Beschädigung statt.

Die Temperatur, mit welcher das Öl den Härtungskessel verläßt, ist für die Filtration jedoch zu hoch. Einmal verderben dadurch die Filtertücher, und zweitens wird das Fett, sobald es mit hoher Temperatur an die Luft kommt, rasch bräunlich. Die Spuren von Nickel, die in dem Fett in Form von Nickelseife gelöst sind, wirken als Sauerstoffüberträger. Es ist darum notwendig, das Öl vor der Filtration zu kühlen, was am einfachsten durch Einschalten einer Rohrschlange mit Wasserkühlung zwischen Härtungskessel und Filterpresse geschieht. Als zweckmäßigste Filtertemperatur haben sich etwa 90—100^0 bewährt. Geht man noch weiter herunter, so wird das Öl so dickflüssig, daß die Filtration unnötig lange dauert. Ein Härtungssatz von etwa 5000 kg kann in etwa $^3/_4$ Stunde filtrieren.

Mehrfacher Gebrauch des Katalysators.

Die Filterpresse zum Trennen des fertigen Fettes vom Katalysator ist so bemessen, daß sie von einem Katalysatorsatz, höchstens von zwei Sätzen, vollständig gefüllt ist. Nach ihrer Füllung wird sie in bekannter Weise geöffnet, der Katalysator mit hölzernem Spaten von den Filtertüchern abgeschabt und durch einen unter der Filterpresse angebrachten Trichter direkt in ein Gefäß mit Öl fallen gelassen. In diesem Ölgefäß befindet sich ein Rührwerk, durch welches der Preßkuchen mit dem Ölgemisch wieder verrührt wird und zur nächsten Härtung in einen anderen Härtungsapparat gepumpt wird. Wie oft der Katalysator benutzt werden kann, ist außerordentlich verschieden. Es hängt dies ganz von dem angewandten Öl bzw. von dessen Reinheitsgrad ab. Die größte Gebrauchszahl, die der Verfasser bei gutem Baumwollsaatöl erreicht hat, war 21 mal bei Anwendung von 1 Proz. Nickel im Härtungssatz bei einer Härtung auf ungef. 45^0 Schmp. Hat man Trane geringerer Qualität zu härten, so ist der Katalysator oft schon nach dem ersten Gebrauch so weit erschöpft oder verschmutzt, daß eine zweite Härtung mit ihm allein nicht mehr zu Ende geführt werden kann; wohl aber ist es dann in den meisten Fällen möglich, durch Zusammenfügen zweier derartiger Katalysatoren noch einmal, unter Umständen auch noch einigemal zu härten.

Lohnt es nicht mehr, den Katalysator noch einmal in Gebrauch zu nehmen, so schreitet man zu seiner Wiederaufarbeitung, sofern man es nicht vorzieht,

die Rückstände an eine chemische Fabrik zu verkaufen. Eine ganze Reihe von Wiederbelebungs- und Wiederaufarbeitungsverfahren sind oben von Schönfeld beschrieben worden. Das beste und radikalste Verfahren ist das scheinbar am wenigsten einfache: die vollständige Zerlegung des toten Katalysators in seine Bestandteile und Neuherstellung aus diesen, sofern man sie nicht, wie es manchmal bei der Kieselgur angebracht ist, verloren gibt. Es sei hier auf Seite 261 ff. verwiesen.

Betriebskontrolle.

Die Betriebskontrolle hat sich in einer Härtungsfabrik in erster Linie auf das Gas zu erstrecken. Wird dieses auf elektrolytischem Wege hergestellt, so ist eine Kontrolle kaum nötig. Selbst sehr geringe Mengen Sauerstoff lassen sich leicht erkennen durch Überleiten des Wasserstoffs über die Oberfläche einer Lösung von Indigkarmin, das durch eine geringe Menge Natriumhydrosulfit, in der Fettindustrie als Bleichmittel unter dem Namen Blankit bekannt, entfärbt ist. Selbst Spuren von Sauerstoff färben die Oberfläche der Lösung fast augenblicklich blau. Durch Schütteln kann die blaue Farbe wieder zum Verschwinden gebracht werden. Noch bequemer ist aber die Anwendung eines Zeißschen Gasinterferometers. Ein Blick in dieses genügt, um in jedem Augenblicke die Reinheit des Gases zu erkennen.

Etwas umständlicher ist die Gaskontrolle in denjenigen Anlagen, in denen der Wasserstoff nach dem sogenannten Eisenkontaktverfahren erzeugt wird. Hier ist vor allen Dingen auf Kohlenoxyd zu prüfen, sodann auch auf Sauerstoff und Kohlendioxyd. Die Gasanalyse ist täglich mindestens einmal auszuführen. Auch ist es zweckmäßig, fortdauernd einige Gasblasen durch eine kleine Waschflasche mit Bleiacetatlösung streichen zu lassen. Schwefelwasserstoff, der bei erschöpfter Gasreinigungsmasse leicht auftritt und ein starkes Katalysatorgift ist, gibt sich sofort durch Schwärzung der Lösung zu erkennen.

Für die Kontrolle des Katalysators sagt die chemische Analyse wenig aus; einen raschen und sicheren Anhalt für seine Wirksamkeit erhält man dagegen durch eine Probehärtung im Laboratorium. Für derartige Probehärtungen mit irgendeinem guten Öl, von dem man sich einen größeren Vorrat hält, zieht der Verfasser elektrolytisch gewonnenes Gas vor, da dieses bis auf etwaige Sauerstoffspuren zuverlässig rein ist. Auch neu einzukaufende Öle kontrolliert man zweckmäßig durch eine Probehärtung mit einem für gut befundenen unter Kohlendioxyd auf Vorrat gehaltenen Katalysator auf ihre Eignung zur Härtung. Zweckmäßig ist es auch, das nach dem Eisenkontaktverfahren gewonnene Wasserstoffgas täglich durch eine Probehärtung auf seine Wirksamkeit zu kontrollieren. Es ist dies meist bequemer und sicherer, als die Gasanalyse, die man dann ebenso wie eine Katalysatoranalyse nur in dem Falle auszuführen braucht, wenn die Vergleichshärtung eine schlechte Wirksamkeit des Gases bzw. des Katalysators anzeigt.

Der Schmelzpunkt des gehärteten Fettes ist meist schon während der Fabrikation bestimmt worden, er braucht also höchstens im Laboratorium noch einmal kontrolliert zu werden. Wichtig aber ist es, die Säurezahl des fertigen Fettes zu bestimmen. Die Zunahme des Gehaltes an freien Fettsäuren darf höchstens einige zehntel Prozent betragen; ist die Zunahme größer, so ist entweder die Härtungstemperatur zu hoch gewesen oder aber,

wenn das nicht der Fall ist, ist sie ein sicheres Zeichen für Undichtigkeiten der Heizschlange, wie Verfasser mehrfach beobachten konnte. Bei Verwendung der Fette für die Seifensiederei ist eine Säurezunahme unwichtig, für die Speisefettfabrikation aber bedeutet sie einen direkten Verlust, da die Säuren für diesen Verwendungszweck entfernt werden müssen.

Die Nachbehandlung und Verwendung der gehärteten Fette.

Die vornehmste Verwendung finden die gehärteten Fette naturgemäß für die menschlische Ernährung. Die Unschädlichkeit und Bekömmlichkeit der gehärteten Fette trotz ihres reichen Gehaltes an Isoölsäure ist erwiesen und wird heute wohl von keiner Seite mehr angezweifelt. Für diesen Zweck werden naturgemäß nur die besten Sorten von Ausgangsstoffen gewählt. Einer besonderen Beliebtheit erfreuen sich bei den Margarinefabrikanten die gehärteten Trane, und zwar weil sie die Margarine geschmeidiger machen als andere gehärteten Fette. Unter den Tranen ist wiederum besonders bevorzugt der Walfischtran. Nicht nur, weil er wegen seiner verhältnismäßig niedrigen Jodzahl wenig Wasserstoff verbraucht, sondern auch, weil die besseren Sorten von vornherein sehr milde im Geruch und Geschmack sind und gute und leicht raffinierbare Härtungsprodukte geben. Sind die Öle vor ihrer Härtung gut entsäuert und sorgfältig mit Bleicherde behandelt worden, so ist es nach der Härtung in der Regel nicht mehr notwendig, sie noch einmal zu raffinieren, sondern es genügt meist, sie direkt der Dampfbehandlung im Vacuum zu unterwerfen, um die eigentümlichen Geruchs- und Geschmackstoffe, die sich in Nebenreaktion bilden, von den Praktikern als Härtungs- oder Katalysatorgeruch bezeichnet, zu entfernen. Von diesen Geruchs- und Geschmacksstoffen ist bis jetzt nur bekannt, daß sie aldehyd- und ketonartiger Natur sind. Die Ausführung der Ausdämpfung unterscheidet sich in nichts von der auch sonst in der Speisefettfabrikation üblichen, auf die hier deshalb nur verwiesen sein möge.

Legt man besonders großen Wert auf reinen Geschmack, so ist es zweckmäßig, nach der Härtung nochmals eine schwache Laugenbehandlung und Bleicherdebehandlung der Dämpfung vorhergehen zu lassen. Die Härtung für Speisefette treibt man nicht bis zu Ende, sondern begnügt sich mit dem Erreichen von Talghärte, die einem Schmelzpunkt von 40—45° entspricht.

In Amerika sind Fette, welche nur bis zur Schmalzkonsistenz gehärtet sind, als Schmalzersatz sehr beliebt. In Deutschland haben solche noch keinen Eingang gefunden. Die Härtung solcher Fette wird mit großer Vorsicht bei verhältnismäßig sehr niedriger Temperatur und mit wenig Katalysator sehr langsam vorgenommen. Man glaubt dadurch ein homogeneres Produkt zu erreichen.

Außer für die menschliche Ernährung werden gehärtete Fette in hohem Maße verbraucht von der Seifen- und Kerzenindustrie. Anfangs versuchte man in diesen Industrien möglichst hochgehärtete Fette zu verwenden, kam jedoch sehr bald zu der Einsicht, daß auch hier die halbgehärteten Fette geeigneter seien. Natürlich ist es nicht notwendig, die gehärteten Fette für diese Verwendungszwecke einer besonderen Nachbehandlung zu unterziehen; ein etwaiger Geschmack der Fette stört überhaupt nicht; selbst der bei schlechten

Transorten manchmal starke Geruch kann, wie sich gezeigt hat, durch geschicktes Sieden der Seifen und passende Mischung mit anderen Fetten zum Verschwinden gebracht werden. Neuerdings werden aber auch Fette trotz ihres höheren Preises von der Seifensiederei gern genommen, die durch Ausdämpfen von ihrem Geruch befreit sind.

Die bekanntesten Marken gehärteter Fette für Seifenzwecke gehen unter den Namen Talgol, Talgid, Candelit, Linid, Linolit. Die drei zuerst genannten sind in der Regel Tranprodukte, die beiden letzten Leinölprodukte oder auch andere gehärtete Pflanzenöle. Unter der Bezeichnung Koryphol wurde gehärtetes Rizinusöl in den Handel gebracht, für dessen eigentümliche Eigenschaften sich jedoch kein rechtes Verwendungsgebiet gefunden hat.

Eigentümlich ist eine Erscheinung, welche besonders bei fast zu Ende gehärteten Pflanzenölen, z. B. der Handelsmarke Linolit extra, die fast ganz aus Tristearin bestehen, häufig auftritt. Beim Erstarren zerfallen diese Fette teilweise zu einem unfühlbaren zarten weißen Pulver unter starker Volumzunahme, in offener Schale unter blumenkohlähnlichen Ausblühungen, im geschlossenen Faße manchmal mit solcher Kraft, daß das Faß gesprengt wird. Bringt man das weiße Pulver unter das Mikroskop, so erkennt man es als aus kleinen, durchsichtigen, rautenförmigen Kristallen bestehend (Chem. Umschau 1920; S. 217).

Überraschend erscheint es auf den ersten Blick, daß auch die Kerzenfabriken keine hochgehärteten Fette wünschen. Es hat sich gezeigt, daß die Stearinmassen aus hochgehärteten Fetten nach der Spaltung nicht weiß genug sind, um ohne weiteres zu Kerzen verarbeitet werden zu können, und daß sie andererseits nicht genügend flüssige Anteile enthalten, um die färbenden Stoffe auspressen zu können. Es ziehen darum auch die Kerzenfabriken meist die talgharten Fette den höher gehärteten vor. Kerzen aus hochgehärteten Fetten direkt ohne Spaltung herzustellen, ist zwar möglich; solche Kerzen haben aber die unangenehme Eigenschaft, daß sie außerordentlich brüchig sind und nicht mit der weißen Flamme der Stearinkerze, sondern mehr rötlich trübe, wie die Talgkerzen unserer Großeltern, brennen. Kurz nach dem Kriege wurden solche Kerzen vom Auslande her im besetzten Gebiet einzuführen versucht, sie sind aber, soweit dem Verfasser bekannt, bald wieder verschwunden.

Ein sehr schönes Kerzenmaterial, fast identisch mit Walrat, ist hochgehärtetes Spermöl oder auch diejenigen Transorten, welche eigentlich zu den flüssigen Wachsen zählen, wie z. B. Döglingstran, Bottlenosetran u. a. Dieses künstliche Walrat hat eine schöne weiße Farbe und schönen kristallinischen Bruch wie das echte Walrat, scheint sich aber in Deutschland zu teuer zu stellen, während es in manchen Ausländern, z. B. in Japan, als besonders billiges und gutes Kerzenmaterial angesehen und dort als Zusatz zu Paraffinkerzen verwandt wird.

Wirtschaftliches.

Über den wirtschaftlichen Stand der Härtungsindustrie ist nichts Wesentliches dem hinzuzufügen, was der Verfasser in der Z. ang. Ch. im Jahre 1922 (S. 438 ff.) veröffentlichte, es sei denn, daß auch diese Industrie durch die allgemeine Wirtschaftslage darniederliegt. Es sei darum das Wesentlichste hier wiederholt:

Im Jahre 1914 sollen im ganzen 24 Härtungsfabriken bestanden haben, davon 18 in Europa, von diesen 6 in Deutschland, mit einer Jahreserzeugung von 200—230 Millionen kg Fett. Jetzt sind in Deutschland 12 Anlagen festzustellen, die bedauerlicherweise zum überwiegenden Teile in ausländischen Händen sind. Ob diese Ziffer aber ausreicht, ist zweifelhaft; denn es sind unter den genannten 12 Fabriken schon mehrere enthalten, die in Zeitschriften nicht genannt sind, die ich vielmehr durch Erkundigungen in Erfahrung gebracht habe. Es scheint, daß es noch einige gibt, von denen überhaupt keine Nachricht in die weitere Öffentlichkeit gedrungen ist. In erhöhtem Maße gilt dieser Zweifel an der Vollständigkeit der Zahlen natürlich für das Ausland.

Es wurden gefunden in europäischen Ländern, außer Deutschland, etwa 50 Fabriken,

in Holland . . .	5—6
„ Belgien . . .	2
„ Frankreich . .	5
„ England . . .	3
„ Dänemark . .	3
„ Norwegen . .	4
„ Schweden . .	4
„ Rußland . . .	2
„ Böhmen . . .	2
„ Ungarn . . .	5, wovon aber nach einer Privatmitteilung nur eine in Betrieb sein soll,

in Italien sollen vor dem Kriege mehrere im Bau gewesen sein,

in Rumänien, in der Levante, Österreich, Schweiz, Spanien je 1.

Von außereuropäischen Ländern ohne Amerika

in der Mandschurei .	1
in Ägypten . . .	1
„ Japan	8 Fabriken.

Das sind einschließlich Deutschland etwa 60 Fabriken, welche Zahl wohl als eine untere Grenze anzusehen ist, selbst wenn einige der Anlagen infolge der durch den Krieg veränderten wirtschaftlichen Verhältnisse den Betrieb gar nicht aufgenommen oder wieder eingestellt haben sollten.

Hierzu kommen noch 14—15 Fabriken in den Vereinigten Staaten von Amerika.

Diese 14—15 amerikanischen Fabriken sollen eine Leistungsfähigkeit von 142000 t im Jahre besitzen. Die wirkliche Leistung ist aber in den letzten Jahren nur etwa halb so groß gewesen; ich habe darüber folgende Zahlen erhalten (in Tonnen zu je 1000 kg):

Tabelle 41.

Erzeugung in Amerika.

Jahr	Insgesamt	1. Januar bis 31. März	1. April bis 30. Juni	1. Juli bis 30. September	1. Oktober bis 31. Dezember
			Erzeugung		
1919	54635	4631	8148	9758	32093
1920	81891	19119	11315	23136	28320
1921	98071	19234	23927	28986	52025
			Verbrauch		
1919	24308	3521	6857	6757	7173
1920	15930	3819	2805	4924	4382
1921	26888	6172	6373	8799	5544
			Vorräte		
1919	—	3534	8931	5859	7828
1920	—	10543	6755	7024	8469
1921	—	14601	13186	8775	11532
			Ausfuhr		
1919	1886	12	165	808	90
1920	821	372	249	51	150
1921	1068	453	171	244	179

Diese Fettmengen sind pflanzlichen Ursprungs; Tran ist bisher in den Vereinigten Staaten von Amerika kaum zur Härtung herangezogen worden, doch steht auch dort eine umfangreiche Tranhärtung bevor. Das Fett hat zum überwiegenden Teil als Speisefett, hauptsächlich als Schmalzersatz gedient. Zur Seifenherstellung wurden nur sehr geringe Mengen benutzt, da tierische Fette beträchtlich billiger waren als gehärtete.

Diese für Amerika mitgeteilten Zahlen erscheinen für das große Land gering; denn die Leistungsfähigkeit wie die wirkliche Leistung des doch viel kleineren Deutschland hat selbst in der Zeit der starken Fabrikationseinschränkungen während des Krieges der oben mitgeteilten amerikanischen nicht nachgestanden.

Die größte Bedeutung hat die Ölhärtung für Deutschland während des Weltkrieges gehabt, indem sie einen beachtenswerten Beitrag zum Durchhalten Deutschlands lieferte.

Während der Zeit der Fettnot, als alle Fettstoffe zum Wohl der Allgemeinheit beschlagnahmt waren, sind vom Kriegsausschuß die in der nachfolgenden Aufstellung im einzelnen angegebenen Mengen Fett und Öl der Margarineindustrie zugeteilt worden.

Die schlimmsten Notjahre waren 1916—1919, vor allem 1917 und 1918 Wir sehen aus der Zusammenstellung, daß während dieser Zeit der Anteil des gehärteten Fettes an der Margarine ein Fünftel bis zu einem Drittel der Gesamtmenge betragen hat. Hierbei ist als wesentlich zu beachten, daß uns im Kriege keine an und für sich guten Öle für die Härtung zu Gebote standen, sondern daß es die Aufgabe der Härtungsindustrie wurde, solche Öle, die wegen ihres Geruchs oder Geschmacks sonst für die menschliche Ernährung

Tabelle 42.

Fettmengen, welche der Margarineindustrie zugewiesen wurden, in Tonnen.

Im Jahre:	1915			1916		
	Gehärtetes Pflanz.-Öl	Gehärt. Tran	Nat.-Fette und -öle	Gehärt. Pflanz.-Öl	Gehärt. Tran	N.-Fette und -öle
				24	1315	12188
Januar				188	1950	7699
Februar				213	1764	2919
März, April, Mai				528	2745	5950
Juni	3180	—	3180	958	15	1633
Juli	—	—	—	483	143	2018
August	85	600	2175	304	154	1995
September	—	100	320	398	429	1930
Oktober	—	—	—	170	308	2318
November	—	980	2020	—	468	2628
Dezember	—	—	—	—	403	2666
	4945		7695	12978		43944
	Zusammen 12640			Zusammen 56922		
	Hartfett : Naturfett = 2 : 3			Hartfett : Naturfett = 1 : 3½		

	1917			1918			1919	
	Gehärt. Pfl.-Öl	Gehärt. Tran	N.-Fette und -öle	Gehärt. Pfl.-Öl	Gehärt. Tran	N.-Fette und -öle	Gehärt. Pfl.-Öle	N.-Fette und -öle
Januar	116	436	2753	1049	—	3448	697	1716
Februar	—	112	2718	1118	—	3201	1916	3075
März	—	566	2511	1402	—	2516	2392	2307
April	36	511	2648	1048	—	2004	2515	2720
Mai	266	213	2585	835	—	1593	3263	2809
Juni	99	66	1523	504	—	1518	5440	4562
Juli	366	—	1302	442	—	1623	7024	8121
August	568	—	2626	1458	—	2219	3316	10774
September	1021	—	2089	2393	—	3157	1382	6608
Oktober	1539	—	2990	2016	—	3563	817	8197
November	968	—	3508	1689	—	3231	365	9680
Dezember	834	—	2626	1293	—	2305	1294	11763
	7714		29879	15247		30448	30421	72332
	Zusammen 37593			Zusammen 45695			Zusamm. 102753	
	Hartfett:Naturfett = 1:3½			Hartfett:Naturfett = 1:2			Hartfett:Naturfett = 1:2½	

ausgeschlossen waren, für diese nutzbar zu machen. Zu nennen ist hier vor allen Dingen Tran, dann Leinöl, welches wir aus den von uns besetzten östlichen Gebieten erhielten, Getreidekeimöl, sehr schlechtes Rüböl und aus Rumänien fast schwarzes Rapskuchenöl, d. i. der aus den Rapsölkuchen durch Benzinextraktion gewonnene Ölrest.

Da nun durch die Härtung der eigentümliche unangenehme Geruch und Geschmack der Öle von Grund auf geändert wird, wurde es auf diesem Wege

möglich, alle genannten Öle für unsere Ernährung heranzuziehen und dadurch den doch recht geringen Vorrat an Nahrungsfetten bis um die Hälfte (im Jahre 1918) zu vermehren.

Gehärteter Tran als Speisefett ist aber nicht nur als eine Kriegserscheinung anzusehen; er ist vielmehr durchaus imstande, eine tadellose Margarine zu ergeben. Das zeigt uns Dänemark, das schon vor dem Kriege, im Jahre 1914 3,5 Millionen kg gehärteten Waltran eingeführt und auf Margarine verarbeitet hat. Auch in Deutschland geschah diese Verwendung schon vor dem Kriege. Es wird uns versichert, daß sich der gehärtete Waltran ausgezeichnet zur Herstellung einer wohlschmeckenden und dauerhaften Margarine eignet. In Norwegen war es während des Krieges gesetzliche Bestimmung, zur Margarinefabrikation eine gewisse Menge gehärten Trans mitzuverarbeiten.

Die Rentabilität der Härtung ist außerordentlichen Schwankungen unterworfen, die bedingt sind durch das Preisverhältnis der flüssigen zu den festen Fettstoffen, die uns die Natur liefert. Ist der Preisunterschied zwischen diesen beiden Fettgruppen gering, so wird die Härtung kaum lohnend sein. Eine solche Marktlage war z. B. mit ein wesentlicher Grund, warum die Fetthärtung in den ersten Jahren nach ihrer Erfindung nicht sofort festen Fuß fassen konnte. Bisher hat sich bei allen Schwankungen die Marktlage immer wieder in der Weise geändert, daß sich die Härtungsindustrie mit Erfolg durchsetzen konnte. Wie aber die Rentabilität sich auch gestalten möge: ihren volkswirtschaftlichen Wert als machtvoller Regler des Preisverhältnisses zwischen flüssigen Ölen und festen Fetten wie durch Vergrößerung des Weltvorrats an Nahrungsfetten wird die Härtungsindustrie für absehbare Zeit behalten.

VII. Die Gewinnung des Wasserstoffs für die Fetthärtung.

Von Dr.-Ing. A. Sander.

Die Anlagen zur Wasserstoffgewinnung für die Fetthärtung müssen vornehmlich zwei Anforderungen entsprechen; sie müssen einmal ein möglichst reines Gas liefern und ferner bei geringer Bedienung eine große Stundenleistung besitzen. Wie bei allen katalytischen Verfahren, so ist auch im vorliegenden Falle die Reinheit des Gases von ausschlaggebender Bedeutung, da der Nickelkatalysator durch eine ganze Reihe von Verunreinigungen, die im technischen Wasserstoff gewöhnlich enthalten sind, geschwächt oder ganz unwirksam gemacht wird (vgl. S. 250ff.). Solche Kontaktgifte sind besonders Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen, ferner Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Siliziumwasserstoff, wogegen die Schädlichkeit von Kohlenoxyd weitaus geringer ist, als gewöhnlich angenommen wird. Der restlosen Abscheidung dieser Verunreinigungen aus dem Gase[1]) ist somit besondere Beachtung zu schenken. Die zweite oben genannte Forderung, große Stundenleistung bei geringer Bedienung, findet ihre Begründung in dem Umstande, daß die Fetthärtung recht beträchtliche Mengen Wasserstoff erfordert (im Durchschnitt 100 cbm auf 1000 kg Öl), und daß nur bei großen Härtungsanlagen ein günstiges wirtschaftliches Ergebnis zu erwarten ist. So kommt es, daß die Fettfabriken unter

1) Es ist jedoch zu beachten, daß auch durch das zu härtende Öl sowie durch den Katalysator selbst Kontaktgifte in den Prozeß hineingelangen können.

den industriellen Wasserstoffverbrauchern heute mit an erster Stelle stehen. Wenn auch über den Wasserstoffverbrauch der in Deutschland vorhandenen Anlagen zur Fetthärtung keine zuverlässigen Zahlen bekannt geworden sind, so darf man doch wohl annehmen, daß die Fetthärtung nächst der synthetischen Gewinnung von Ammoniak der größte Wasserstoffverbraucher ist.

Von den zahlreichen Verfahren zur Wasserstoffgewinnung, die in den letzten 15 Jahren ausgearbeitet worden sind, haben für die Zwecke der Fetthärtung nur drei Verfahren bisher Anwendung gefunden, die daher allein hier näher besprochen werden sollen. Es sind dies die Elektrolyse von Wasser bzw. Chloralkalien, die Zersetzung von Wasserdampf durch glühendes Eisen und die Zerlegung von Wassergas[1]).

I. Wasserstoffgewinnung durch Elektrolyse.

Der elektrolytische Wasserstoff zeichnet sich durch große Reinheit aus, er wird deshalb mit Vorliebe für die Fetthärtung benutzt. Ein weiterer Vorzug dieses Verfahrens ist seine Einfachheit; die Erzeugung des Gases geht nahezu selbsttätig vor sich, und es ist somit fast keine Bedienung notwendig. Anderseits ist zu beachten, daß die Erzeugung großer Gasmengen auf diesem Wege eine ziemlich umfangreiche und daher teure Anlage erfordert, und daß auch der Energieaufwand für die Elektrolyse recht erheblich ist, wie unten noch näher erörtert werden soll.

Beim Durchgang des elektrischen Stromes durch Wasser wird dieses bekanntlich in seine beiden Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, und zwar wird der Wasserstoff an der Kathode (Minuspol) und der Sauerstoff an der Anode (Pluspol) abgeschieden. Dies ist eine alte Erkenntnis, die schon im Jahre 1789 von den beiden holländischen Naturforschern Deimann und Paets van Troostwijk gemacht worden ist, doch hat es mehr als 100 Jahre gedauert, bis diese Beobachtung technisch verwertet worden ist. Erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts hat man begonnen, praktisch brauchbare Wasserelektrolyseure zu bauen, und es sind seitdem zahlreiche verschiedene Konstruktionen solcher Apparate in der Industrie in Benutzung.

1. Theoretische Grundlagen der Elektrolyse.

Die elektrolytische Zersetzung des Wassers läßt sich durch die summarische chemische Gleichung $2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2$ darstellen, die besagt, daß aus 2 Molekülen Wasser 2 Moleküle Wasserstoff und 1 Molekül Sauerstoff gebildet werden. Unter Berücksichtigung der Molekulargewichte von Wasserstoff ($H_2 = 2$) und Sauerstoff ($O_2 = 32$) besagt obige Gleichung, daß aus je 2 Grammolekülen (Molen) = 36 g Wasser beim Durchgang des elektrischen Stromes 2 Mole = 4 g Wasserstoff und 1 Mol = 32 g Sauerstoff entstehen. Da 1 Mol eines Gases im Normalzustand (0^0 und 760 mm Luftdruck) ein Volumen von rund 22,4 l einnimmt, so erhält man mit anderen Worten aus 36 g Wasser bei der Elektrolyse 44,8 l Wasserstoff sowie 22,4 l Sauerstoff. Somit liefert eine bestimmte Wassermenge dem Gewicht nach achtmal mehr Sauerstoff als

[1]) Über sonstige Methoden zur Wasserstoffgewinnung vgl. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, **11**, 625ff.

Wasserstoff, dem Volumen nach wird dagegen nur halb soviel Sauerstoff als Wasserstoff in der nämlichen Zeit gebildet.

Da nach dem Gesetz von Faraday und den auf Weber zurückgehenden Messungen für die Abscheidung jedes chemischen Grammäquivalents (= Grammatom durch Wertigkeit) dieselbe Elektrizitätsmenge, und zwar 96500 Coulombs oder Ampère-Sekunden, aufzuwenden ist, so benötigen die oben genannten 2 Mole Wasserstoff bzw. 1 Mol Sauerstoff (entsprechend je 4 Grammäquivalenten) zur Abscheidung 4.96500 Ampère-Sekunden. Demnach werden jene 4 g Wasserstoff und 32 g Sauerstoff von 107,2 Ampère-Stunden geliefert. 1 Ampère-Stunde erzeugt somit 0,0373 g Wasserstoff und 0,298 g Sauerstoff bzw. in Raumteilen ausgedrückt 418 ccm Wasserstoff und 209 ccm Sauerstoff (auf 0° und 760 mm bezogen). 1 cbm Wasserstoff erfordert also theoretisch 2400 Ampère-Stunden.

Da die elektrische Leitfähigkeit von reinem Wasser außerordentlich gering ist, setzt man ihm eine Säure, eine Base oder ein Salz zu. Die beste Leitfähigkeit besitzt 30proz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,235) bzw. 17proz. Natronlauge bzw. 28proz. Kalilauge. Die Leitfähigkeit wird durch Erwärmen des Bades auf 50—60° weiter erhöht; diese Temperatur wird durch die Zersetzungsarbeit selbst hervorgebracht oder auch künstlich erzeugt.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß zur Elektrolyse nur Gleichstrom verwendbar ist; Wechselstrom, wie er fast stets von Überlandzentralen geliefert wird, muß daher vorher mit Hilfe von Gleichrichtern umgeformt werden. Die zur Durchführung der Zersetzung erforderliche Mindestspannung beträgt bei verdünnter Schwefelsäure und Alkalilauge 1,67 Volt, zur Überwindung der Polarisation und des inneren Badwiderstandes benötigt man aber 2,4—3,0 Volt.

2. Apparate zur Ausführung der Elektrolyse.

Es wurde oben bereits darauf hingewiesen, daß nicht reines Wasser, sondern saure oder alkalische Flüssigkeiten der Elektrolyse unterworfen werden; die Zusammensetzung des Elektrolyten ist natürlich bestimmend für die Konstruktion der Apparate und für die Auswahl der Baustoffe. Die Anwendung von Schwefelsäure bedingt die Anfertigung der Elektroden aus Blei und ebenso die Auskleidung der Elektrolysiergefäße mit Bleiblech, wogegen bei Verwendung alkalischer Bäder die Elektroden, sowie die Elektrolysiergefäße aus Eisen angefertigt werden können. Letztere Bauart hat ein geringeres Gewicht und ist billiger in der Anschaffung, weshalb heute den alkalischen Elektrolyseuren allgemein der Vorzug gegeben wird. Der Reinheit der zur Verwendung kommenden Natron- oder Kalilauge ist besondere Aufmerksamkeit zu schenken, da schon durch einen geringen Sulfat- oder Chloridgehalt der Lauge die Elektroden in kurzer Zeit zerfressen werden. Um eine Vermischung des an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffs mit dem an der Anode abgeschiedenen Sauerstoff zu verhindern, müssen zwischen den Elektroden Scheidewände angebracht werden. Je nachdem diese Wände aus leitenden oder nichtleitenden Materialien bestehen, lassen sich sämtliche in der Industrie benutzten Elektrolyseure in zwei große Gruppen einteilen.

a) Apparate mit leitenden Scheidewänden.

Als wichtigster Vertreter dieser Gruppe ist der Elektrolyseur der Elektrizität-Akt.Ges. vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg zu nennen, der bereits seit dem Jahre 1896 in Benutzung ist und namentlich in der Fetthärtungsindustrie eine weite Verbreitung erlangt hat. Der Apparat (DRP. Nr. 174 845, 181 656 und 188 900) besteht aus einer gußeisernen Wanne von etwa 60 l Inhalt (Abb. 80 und 81), in die vier positive und vier negative Eisenelektroden mit den dazu gehörigen Scheidewänden, die ebenfalls aus Eisen bestehen, eingehängt sind. Als Elektrolyt dient eine 20 proz. Natronlauge. Die Isolierung der Elektroden und Scheidewände voneinander erfolgt durch Glasstäbe und Hartgummi. Eine größere Zahl solcher Zellen,

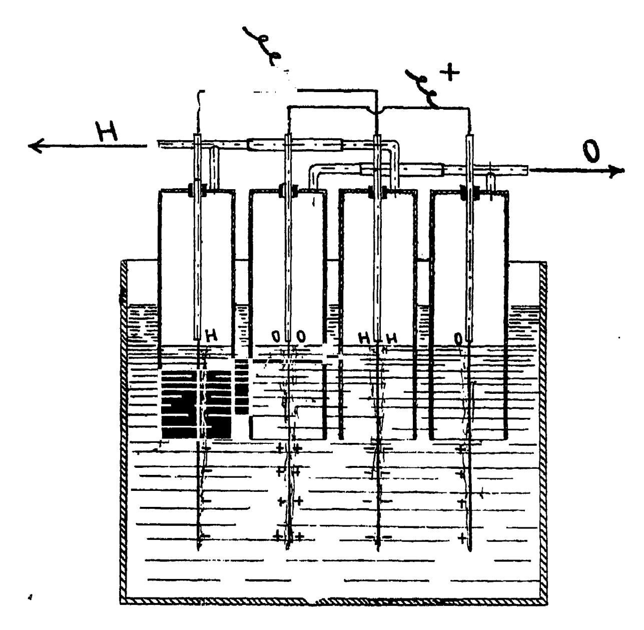


Abb. 80.

die für Strombelastungen bis zu 2400 Amp. gebaut werden, wird zu Batterien vereinigt, die für Spannungen bis zu 500 Volt zusammengeschaltet werden. Jede einzelne Zelle benötigt eine Spannung von 2,8 bis 3 Volt. Da, wie oben bereits erwähnt, die günstigste Betriebsspannung (2,8 Volt) bei einer Badtemperatur von etwa 60⁰ erreicht wird, so sind die sämtlichen Wannen in mit Sand gefüllte Holzkästen eingesetzt, die auf isolierenden Porzellanuntersätzen ruhen. Bei guter Einbettung in Sand und bei einer Raumtemperatur von 15⁰ erwärmt sich der Elektrolyt beim Durchgang des Stromes in einigen Stunden auf etwa 60⁰, ohne daß äußere Wärmezufuhr notwendig ist. Um beim erstmaligen Einschalten der Elektrolyseure die Anwärmzeit abzukürzen, kann man anfangs entweder mit höherer Spannung arbeiten oder einige Zellen abschalten. Der Elektrolyseurraum muß mit guter Lüftung versehen sein und im Winter mit Dampf oder Warmwasser geheizt werden. Bei größeren Anlagen ist ferner der Einbau eines Ventilators ratsam.

Die an den Elektrodenplatten aufsteigenden Gasbläschen fangen sich in den die Elektroden umgebenden Glocken und werden aus diesen getrennt abgeleitet. Sämtliche positiven und sämtliche negativen Elektrodenräume sind an je eine gemeinsame Sammelleitung angeschlossen, die in einen Wasserstoff- und einen Sauerstoff-Gasbehälter münden (Abb. 82). Da die Gase aus dem Bad geringe Mengen der Lauge mechanisch mitreißen, sind in diese Leitungen zwei Kondenstöpfe eingeschaltet, in denen sich die Laugeteilchen niederschlagen; die letzten Reste werden mit fließendem Wasser in besondereren Wäschern entfernt. Zum Ersatz der hierdurch verloren gehenden geringen Menge Natronlauge muß von Zeit zu Zeit etwas Natronlauge nachgefüllt werden, dagegen muß täglich das durch den Strom zersetzte Wasser durch Zugabe von destilliertem, Kondens- oder Regen-Wasser ergänzt werden, und zwar sind je Kubikmeter erzeugten Wasserstoffs 1—1,5 Liter Wasser zuzusetzen. Eine weitere Bedienung erfordern die Elektrolyseure nicht. Eine gründliche Reinigung der ganzen Anlage muß

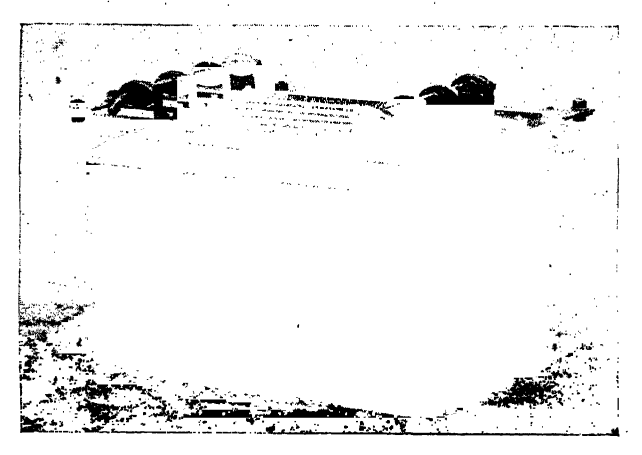


Abb. 81.

einmal im Jahre vorgenommen werden, wobei zugleich auch die schadhaften Anodenplatten, deren Lebensdauer je nach der Beanspruchung der Anlage sowie namentlich je nach der Reinheit der Natronlauge 2—3 Jahre beträgt, erneuert werden.

Die Gase werden in den Elektrolyseuren unter einem Druck von 60 bis 70 mm Wassersäule gewonnen, ihre Reinheit beträgt 96—99 v. H., und zwar ist der Wasserstoff durch 1—2 v. H. Sauerstoff und der Sauerstoff durch 3—4 v. H. Wasserstoff verunreinigt. Durch Zusatz von Seifenlösung (Türkischrotöl, Harzseife usw.) und einer geringen Menge Eisenoxyd zum Elektrolyten kann aber der Reinheitsgrad der Gase wesentlich verbessert werden. So soll es nach DRP. Nr. 231545 möglich sein, durch Zusatz von 1 ccm 50proz. Türkischrotöl und 10 g Eisenoxyd auf 1 Liter Elektrolyt die Reinheit des Sauerstoffs von 96 auf 98,5 v. H. zu erhöhen. Eine noch weitergehende Reinigung der Gase erzielt man, indem man sie durch einen Kontaktofen hindurchleitet, der aus einem mit Palladiumbimsstein gefüllten Silberrohr besteht. Dieses ist mit einer in Schamotte eingebetteten Spirale aus Platindraht umwickelt und wird durch den elektrischen Strom auf

dunkle Rotglut geheizt. In diesem Kontaktofen verbrennt der dem Wasserstoff beigemengte Sauerstoff mit einer äquivalenten Menge des ersteren zu Wasser und man erhält so ein Gas von 99,8 v. H. Reinheit. Nach dem DRP. Nr. 329177 kann man die Reinigung der Gase auch in der Weise vornehmen, daß man sie über erhitzte Mischungen von Kupfer und Silber oder deren Verbindungen leitet, die auf Träger aufgetragen sind und denen eventuell noch Verbindungen von Silizium, Cer oder Zirkonium zugesetzt sind. Schon aus Gründen der Betriebssicherheit wird sowohl in die Wasserstoff- als auch in die Sauerstoffleitung vor dem Gasbehälter je ein solcher Kontaktofen eingebaut. Da nämlich der Reinigungsofen von dem Stromkreis der Elektrolyseurbatterie selbst geheizt wird, tritt er sofort mit dem Beginn

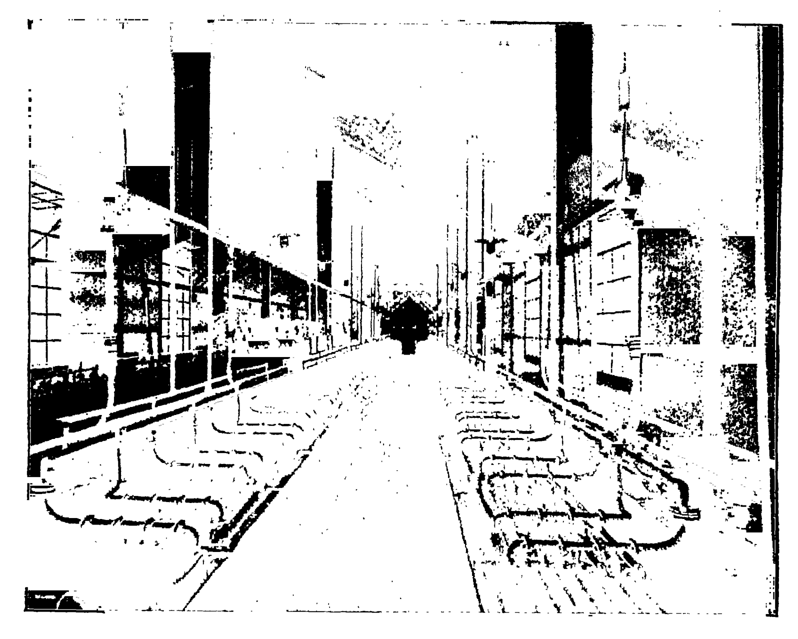


Abb. 82.

der Gaserzeugung in Tätigkeit und verhindert somit den Eintritt explosiver Gasgemische in den Behälter bzw. in die Saugleitung der Kompressoren, falls eine Verdichtung des Wasserstoffs vorgenommen wird. Die Anordnung der einzelnen Apparate ist aus der Schaltskizze (Abb. 83) ersichtlich, in der E die Elektrolyseurbatterien, M die Manometer, W die Waschapparate, S die Wasservorlagen, R die Reinigungsöfen, G die Gasbehälter, T die Trockenvorrichtungen, K die Kompressoren und F die Füllstellen bezeichnen.

Für die Zwecke der Fetthärtung wurden seit dem Jahre 1912 bis heute 14 Schuckert-Anlagen geliefert, wobei die im Laufe der Jahre vorgenommenen Erweiterungen nicht mitgezählt sind. Eine derartige Anlage, die Verf. vor drei Jahren bei den Ölwerken Teutonia in Harburg zu besichtigen Gelegenheit hatte, besteht aus 100 Zellen und vermag in 24 Std. etwa 1500 cbm Wasserstoff und 750 cbm Sauerstoff zu erzeugen. Die Gase werden in der oben beschriebenen Weise gereinigt und danach verdichtet,

und zwar wird der Sauerstoff mit 150 Atm. in Stahlflaschen abgefüllt, während der Wasserstoff auf nur 20 Atm. verdichtet und in 12 stehende Stahlzylinder von je 2 cbm Inhalt gepreßt wird. Aus diesen Vorratsbehältern gelangt das Gas unter Zwischenschaltung eines Reduzierventils mit 5 bis 6 Atm. Druck in die mit dem Öl und dem Nickelkatalysator beschickten Härtezylinder.

Im Ausland ist eine Reihe weit größerer Wasserstoffanlagen nach dem Schuckert-Verfahren im Betrieb, von denen die größte 600 cbm Wasserstoff stündlich erzeugt (Abb. 84). Derart umfangreiche elektrolytische Anlagen sind nur dort wirtschaftlich, wo der elektrische Strom unter Ausnutzung mächtiger Wasserkräfte, wie z. B. in Skandinavien, erzeugt wird und infolgedessen sehr billig ist, denn zur Gewinnung von 1 cbm Wasserstoff und 0,5 cbm Sauerstoff sind 5,5—6 kWst. erforderlich. Da sich die Erzeugungskosten für 1 cbm Wasserstoff nach den weiter unten noch zu besprechenden chemischen Verfahren auf 10—12 Pfg. stellen, so dürfte die Kilowattstunde

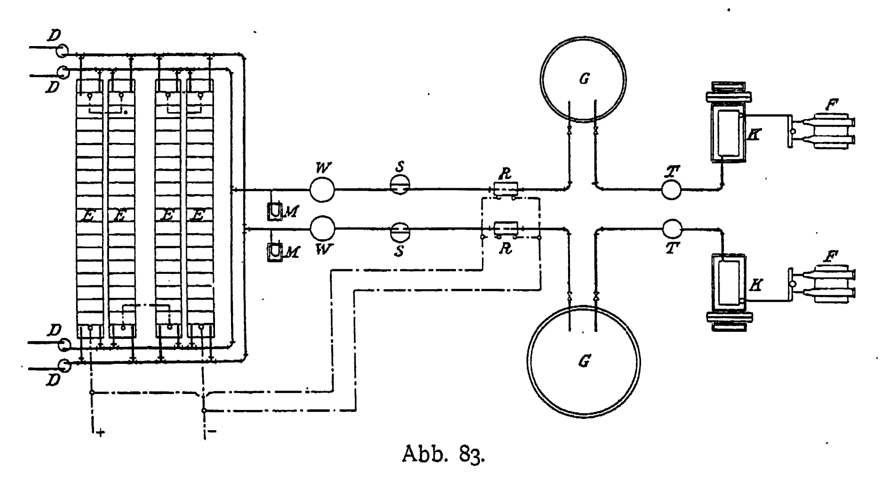


Abb. 83.

nicht mehr als 3 Pfg. kosten. Natürlich ist auch die Absatzmöglichkeit für den Sauerstoff bei der Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des elektrolytischen Verfahrens von ausschlaggebender Bedeutung, zumal bei großen Anlagen, wo die Erzeugung dieses Nebenproduktes einen sehr hohen Betrag erreicht. Bei der oben erwähnten Anlage in Harburg wird der Sauerstoff an die umliegenden Schiffswerften und Maschinenfabriken mühelos abgesetzt; hierdurch ist die Wirtschaftlichkeit dieser Anlage gesichert, zumal sie den Strom nicht selbst erzeugt, sondern von einem Überlandkraftwerk unter günstigen Bedingungen bezieht. Befindet sich die Fetthärtungsanlage jedoch an einem Orte, wo keine Sauerstoff verbrauchende Industrie ansässig ist, so werden die Aussichten für eine Wirtschaftlichkeit der Anlage wesentlich andere sein. Man ersieht hieraus, daß die Frage der Stromkosten und des Sauerstoffabsatzes von Fall zu Fall sorgfältigst erwogen werden muß, ehe man sich für die Errichtung einer elektrolytischen Wasserstoffanlage entscheidet.

Ein Vorzug der Schuckert-Elektrolyseure ist, daß man die Strombelastung um mehr als 50 v. H. überschreiten kann, ohne daß hierdurch die Reinheit der Gase beeinträchtigt wird oder die Elektrolyseure Schaden

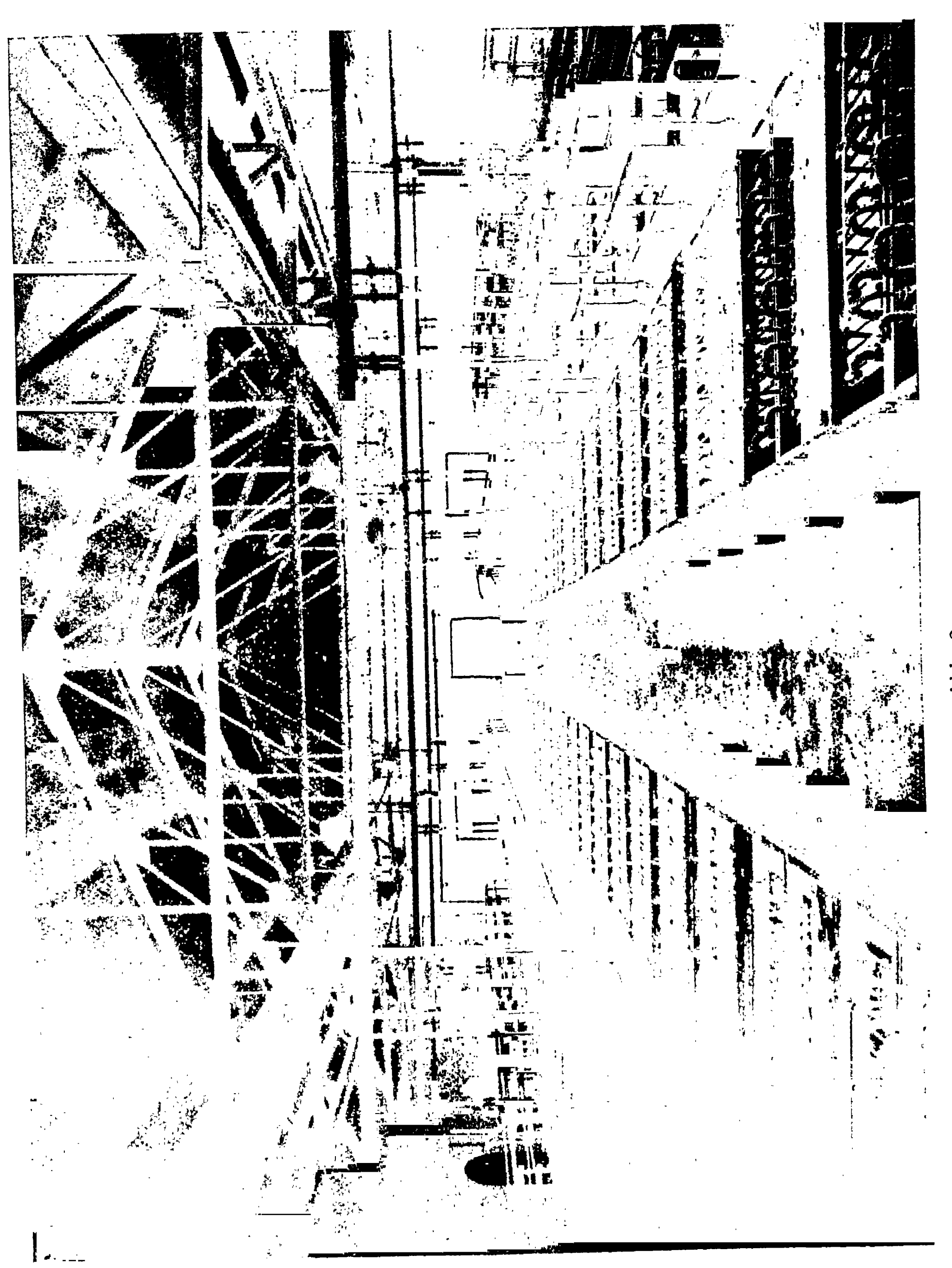


Abb. 84.

leiden. So liefert z. B. eine Batterie für eine normale Belastung von 2400 Amp. bei 240 Volt stündlich 96 cbm Wasserstoff und 48 cbm Sauerstoff. Dieselbe Batterie verträgt aber eine maximale Belastung von 4000 Amp. bei 250 Volt und liefert unter diesen Bedingungen stündlich 144 cbm Wasserstoff und 72 cbm Sauerstoff. Hierdurch lassen sich die Anlagekosten nicht unwesentlich verringern, allerdings geht diese 50proz. Steigerung der Leistung auf Kosten des Energieverbrauchs. Man kann aus obigen Zahlen leicht errechnen, daß für die Herstellung von 1 cbm Wasser-

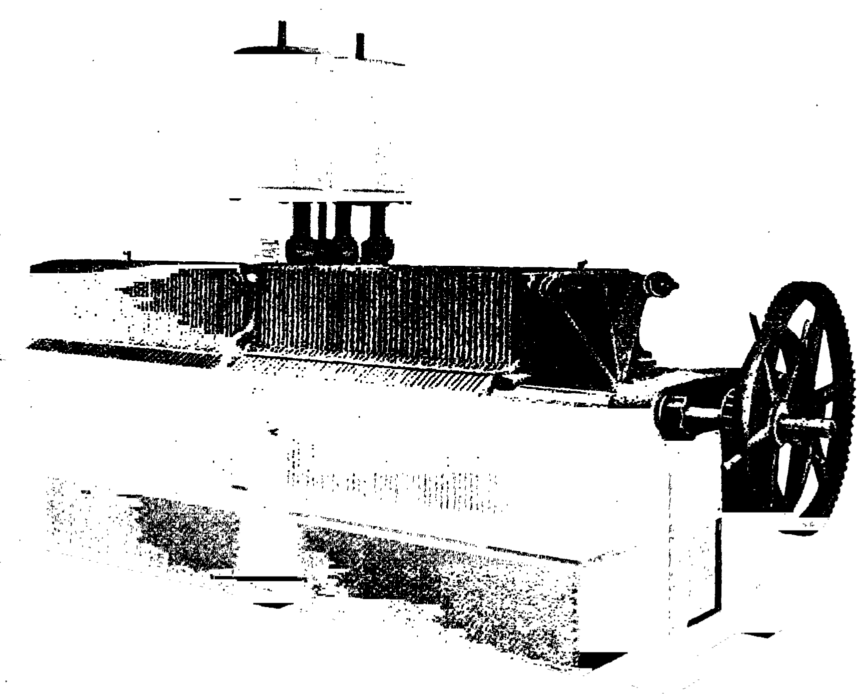


Abb. 85.

stoff im ersten Falle 6 kWst., im zweiten Falle dagegen 7 kWst. erforderlich sind. Somit wird der Betrieb mit erhöhter Strombelastung nur dort ratsam sein, wo die Stromkosten sehr niedrig sind. Man ist aber hierdurch in der Lage, bei schwankender Energieerzeugung, z. B. bei Wasserkraftanlagen, die „Spitzen" nutzbar zu machen.

Eine andere Bauart mit leitenden Scheidewänden ist der Elektrolyseur von Garuti, der bereits im Jahre 1893 zur Einführung gelangt ist und namentlich im Ausland Verbreitung gefunden hat. Dieser Apparat (DRP. Nr. 83079, 83110, 106226) besteht aus einem rechteckigen, unten offenen Blechkasten, der durch eine Reihe dünner Stahlbleche in mehrere lange, schmale Zellen geteilt ist. In diese Zellen ragen von unten die Elektroden hinein, die durch Holz- oder Ebonitkämme voneinander, sowie von den am unteren Ende durchlochten Scheidewänden isoliert sind. Oberhalb der Zellen sind zwei trichterförmige Aufsätze angebracht, die die an den

Elektroden entwickelten Gase auffangen und getrennt den beiden Sammelleitungen zuführen. Die Aufsätze dienen zugleich als Druckregler. Diese ganze Vorrichtung steht in einem ausgebleiten Holztrog. Als Elektrolyt benutzte Garuti anfangs verdünnte Schwefelsäure, in der Folge 15proz. Natronlauge. Die Apparate werden für Stromaufnahmen von 350 bis 400 Amp. bei 2,5 Volt Zellenspannung gebaut. Der Wasserstoff ist 99proz., der Sauerstoff 97proz.

Anlagen nach diesem System befinden sich in Tivoli bei Rom, in Luzern (Sauerstoff- und Wasserstoffwerke vorm. Gmür, A.-G.), in Brüssel (Soc. L'Oxhydrique), sowie an mehreren Orten in Frankreich (Soc. L'Oxhydrique Française, Paris). Ob dieses Verfahren auch für die Fetthärtung Anwendung gefunden hat, ist nicht bekannt geworden.

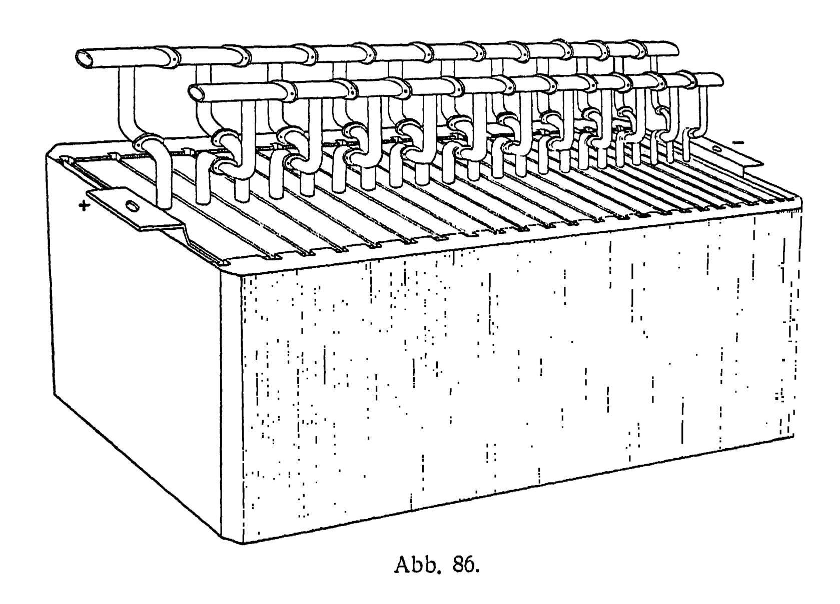


Abb. 86.

b) Apparate mit nicht leitenden Scheidewänden.

Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist der von Dr. O. Schmidt konstruierte Elektrolyseur der Maschinenfabrik Oerlikon in Oerlikon bei Zürich. Dieser Apparat (D.R.P. Nr. 111131, 275515) gleicht äußerlich einer Filterpresse und zeichnet sich gegenüber den eben erwähnten Apparaten durch seinen sehr geringen Raumbedarf aus (Abb. 85). Dies wird dadurch erreicht, daß die einzelnen Elektrodenplatten bipolar geschaltet sind, d. h. jede Platte wirkt auf der einen Seite als positive, auf der anderen Seite als negative Elektrode. Die Platten sind aus Gußeisen hergestellt, sie haben einen vorspringenden Rand von etwa 30 mm Breite und sind auf ihrer ganzen Fläche mit senkrechten Rillen versehen, wodurch einmal die Oberfläche vergrößert und ferner den an den Platten sich bildenden feinen Gasbläschen ein rasches Aufsteigen ermöglicht wird. Um die Vermischung von Wasserstoff und Sauerstoff zu vermeiden, sowie zur Isolierung der Platten sind diese durch Asbestdiaphragmen mit Gummirand voneinander getrennt. Sämtliche Platten ruhen in einem gemeinsamen Rahmen auf isolierten Auf-

lagestützen und werden durch eine Schraube zusammengepreßt. Dabei legen sich die Gummiränder der Asbesttücher auf den verdickten Plattenrändern fest auf, so daß ein gasdichter Abschluß bewirkt wird. Da jede Platte an den beiden oberen Ecken, sowie an der Unterseite in der Mitte je eine Durchbohrung besitzt, entstehen beim Zusammenbau der Platten drei Kanäle, die den ganzen Apparat durchziehen. Der untere Kanal dient zur Zuführung des Elektrolyten, der hier aus einer 10proz. Lösung von Pottasche in destilliertem Wasser besteht, während die beiden oberen Kanäle zur Sammlung und Abführung der entwickelten Gase nach zwei Ab-

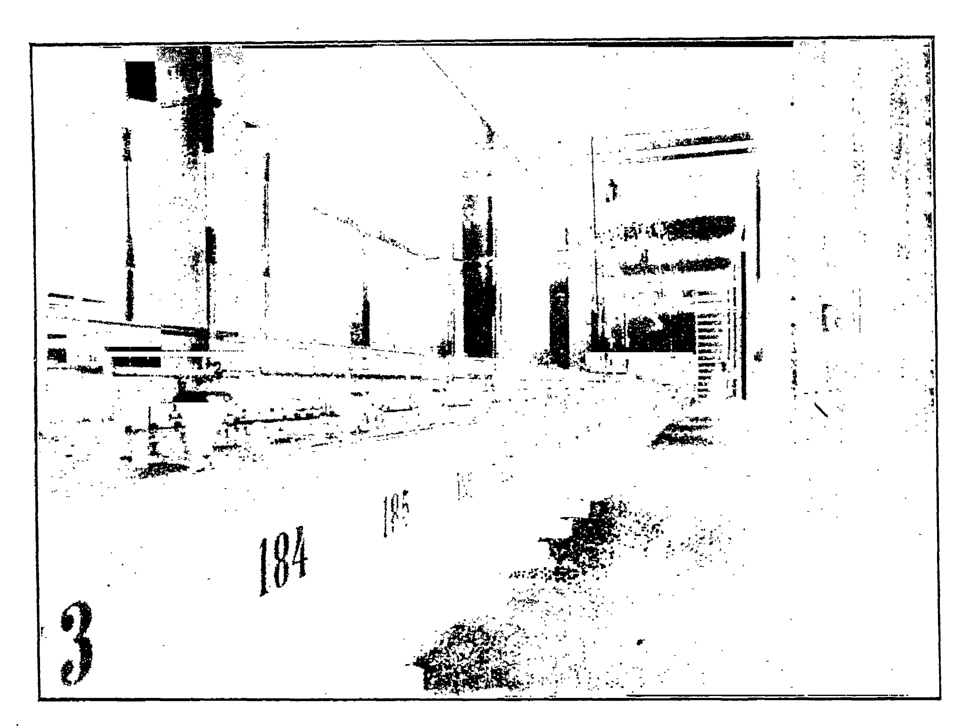
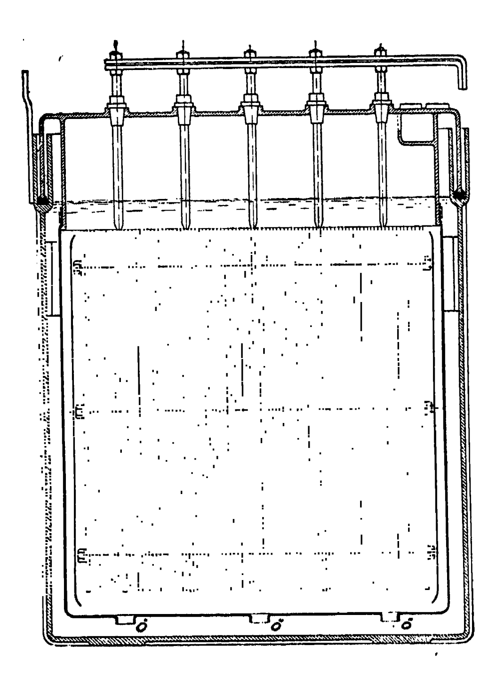


Abb. 87.

scheidebehältern dienen, in denen sich die Gase von der mitgerissenen Elektrolytlösung trennen. Die Lösung wird durch den eben erwähnten Kanal am unteren Ende der Platten den Zellen wieder zugeführt und befindet sich so dauernd in Zirkulation, was für das richtige Arbeiten der Elektrolyseure von Wichtigkeit ist.

Die Apparate werden in fünf verschiedenen Größen für normale Stromstärken von 20, 40, 75, 125 und 175 Amp. hergestellt. Die Betriebsspannung beträgt für jede Zelle in kaltem Zustande 2,7 Volt, bei einer Temperatur von 60^0 dagegen nur 2,3 Volt. Folglich sind für die üblichen Spannungen von 110 bzw. 220 Volt 48 bzw. 96 Platten hintereinander zu schalten. Abb. 85 zeigt einen solchen Apparat für 220 Volt und 125 Amp., der stündlich 4,5 cbm Wasserstoff und 2,25 cbm Sauerstoff liefert und 900 l Elektrolyt faßt. Der Energieverbrauch beträgt also auch bei diesen Appa-

raten 6 kWst. für die Erzeugung von 1 cbm Wasserstoff und 0,5 cbm Sauerstoff; dabei werden etwa 0,8 l Wasser zersetzt. Die Apparate vertragen angeblich eine starke Überlastung, selbst mit dem Doppelten der normalen Stromstärke, sofern nur für ausreichende Kühlung des Elektrolyten durch Einbau von Kühlschlangen in die Gasabscheider gesorgt wird. Die Temperatur des Elektrolyten soll keinesfalls 70° übersteigen. Bei kontinuierlichem Betrieb mit der normalen Stromstärke und bei einer Temperatur von nicht weniger als 40° hat der Wasserstoff eine Reinheit von 99 Proz. und der Sauerstoff eine Reinheit von 97—97,5 Proz. Die vollkommen geschlossene Bauart der Elektrolyseure gestattet, die Gase unter



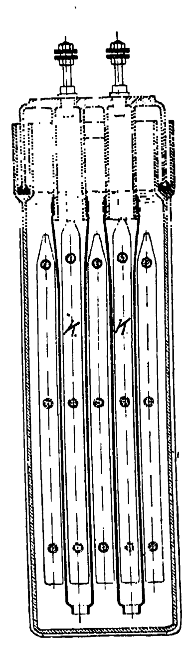


Abb. 88.

einem Druck bis zu 0,25 Atm. zu entnehmen, es sind aber auch Anlagen für einen Druck von 2 Atm. bereits ausgeführt worden, was für die Zwecke der Fetthärtung besonders wichtig ist.

Bei Dauerbetrieb müssen die Apparate alle 2—3 Monate gereinigt werden; diese Arbeit läßt sich sehr rasch ausführen, da die Zellen (ebenso wie bei einer Filterpresse) außerordentlich einfach auseinandergenommen und wieder zusammengebaut werden können. Aus den Gasabscheidern gelangen die Gase noch in je eine Wasservorlage und von hier entweder unmittelbar zur Verbrauchsstelle oder in zwei Gasbehälter. In diese Leitung sind zwei Druckmesser, sowie ein Kontrollapparat für die Reinheit der Gase eingebaut. Dieser Apparat zeigt zwar eine unzulässige Verunreinigung der Gase an, er beseitigt die Verunreinigung aber nicht zugleich, wie dies bei dem oben beschriebenen Kontaktofen der Fall ist. Der Einbau eines solchen Ofens ist übrigens in Deutschland behördlich vorgeschrieben.

Ähnliche Filterpressen-Elektrolyseure werden von Eycken, Leroy & Moritz (D.R.P. Nr. 235308 und 235309), sowie von der Soc. An. L'Oxhydrique Française (D.R.P. Nr. 277434) gebaut. Letztere Firma benutzt an Stelle der schweren gußeisernen Platten 2 mm dicke schmiedeeiserne Bleche, die zur Erhöhung der Haltbarkeit auf der Anodenseite vernickelt sind. In Deutschland werden diese Apparate von der Maschinenfabrik Sürth in Sürth bei Köln, einer Tochterfirma der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, gebaut, und zwar für Stundenleistungen von 1—10 cbm Wasserstoff.

Auch die Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg ist in jüngster Zeit zum Bau doppelpoliger Elektrolyseure übergegangen, die jedoch an Stelle der teuren Asbesttücher ein neuartiges, im Elektrolyten schwimmendes Diaphragma in Verbindung mit Trennwänden aus Eisendrahtnetz aufweisen[1]). Die mittlere Ampèrebelastung der größten Zelleneinheit beträgt 1200 Amp., ihre Stromkapazität aber 12000 Amp., da 11 Elektrodenplatten in Serie geschaltet sind (Abb. 86). Die Gesamtspannung des Zellentroges zwischen Eintritt und Austritt des Stromes beträgt bei 1200 Amp. Belastung 23 Volt, der Energieverbrauch für 1 cbm Wasserstoff 5,5 kWst. Die neuen Zellen werden ebenfalls für stark veränderliche Belastungen gebaut, wodurch die Ausnutzung billiger Überschußkraft ermöglicht wird. Gegenüber den oben beschriebenen älteren Schuckert-Elektrolyseuren zeichnen sich die neuen Apparate durch wesentlich geringeren Raumbedarf, sowie durch niedrigere Anlagekosten aus.

Besondere Beachtung verdient eine neue Elektrolyseurzelle, die von Dr.-Ing. Holmboe in Oslo ausgearbeitet wurde und die bereits seit dem Jahre 1919 in der bekannten Fetthärtungsanlage der Firma De-No-Fa, De Nordiske Fabriker in Frederiksstad praktisch erprobt wird. Abb. 87 zeigt einen Teil der in der genannten Fabrik in Betrieb stehenden 400 Wasserstoffzellen, während Abb. 88 eine Einzelzelle im Schnitt darstellt[2]). Die Kathoden (K) sind mit einer gasdichten Umhüllung umgeben, die bis auf einige kleine Öffnungen (Ö) am unteren Ende ganz geschlossen ist. Die Kathoden sowie die Anoden sind als Gitterelektroden (Patent Holmboe) ausgebildet, wodurch eine möglichst widerstandlose Stromführung gewährleistet wird. Die beim Betrieb alkalischer Elektrolyseure im Kathodenraum auftretende Konzentration des Elektrolyten, die seine Leitfähigkeit vermindert, wird hier in sinnreicher Weise dadurch verhindert, daß das zum Nachfüllen notwendige destillierte Wasser in den Kathodenraum eingeführt wird. Die hierdurch hervorgerufene Bewegung der Kathodenflüssigkeit bewirkt, daß die Lauge aus den Öffnungen (Ö) ausströmt und sich mit der Anodenflüssigkeit vermischt, wodurch die Zusammensetzung des Elektrolyts stets gleich bleibt.

Die ersten Versuche im Jahre 1919 wurden mit Zellen für 3000 Amp. ausgeführt, die ganz geschlossen sind. Durch besondere Vorrichtungen ist dafür gesorgt, daß sich die Gasdrücke stets ausgleichen. Diese Zellen haben sich im Dauerbetriebe recht gut bewährt, die Kosten für Unterhaltung stellen sich je Kubikmeter erzeugten Wasserstoffs auf nur 0,05 Pfg.

---

1) Privatmitteilung an den Verf.

2) Vgl. auch Elektrotechn. Ztschr. 1924, S. 462; Ztschr. f. kompr. und flüss. Gase 1925, S. 31. Art.: A. Sander, Fortschritte der elektrolytischen Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Seit Mitte vorigen Jahres sind auch 6000-Amp.-Zellen in Betrieb, die auf 1 qm Bodenfläche 5 cbm Wasserstoff stündlich liefern. Der mittlere Energiebedarf stellt sich bei diesen Zellen dank der eigenartigen Bauart der Elektroden auf nur 4,4 kWst für 1 cbm Wasserstoff von 20° und 760 mm Luftdruck, er ist also bemerkenswert niedrig. Der Wasserstoff wird direkt 100proz. erzeugt und braucht nur von der mitgerissenen Feuchtigkeit befreit zu werden; ebenso hat der Sauerstoff eine Reinheit von 99,75 Proz., so daß er ohne weiteres in Stahlflaschen abgefüllt werden kann.

Auch in Amerika ist die elektrolytische Wasserstoffgewinnung sehr verbreitet, die bekanntesten dort benutzten Elektrolyseure sind die Apparate der International Oxygen Co. in Newark, N. J., der National Oxhydric

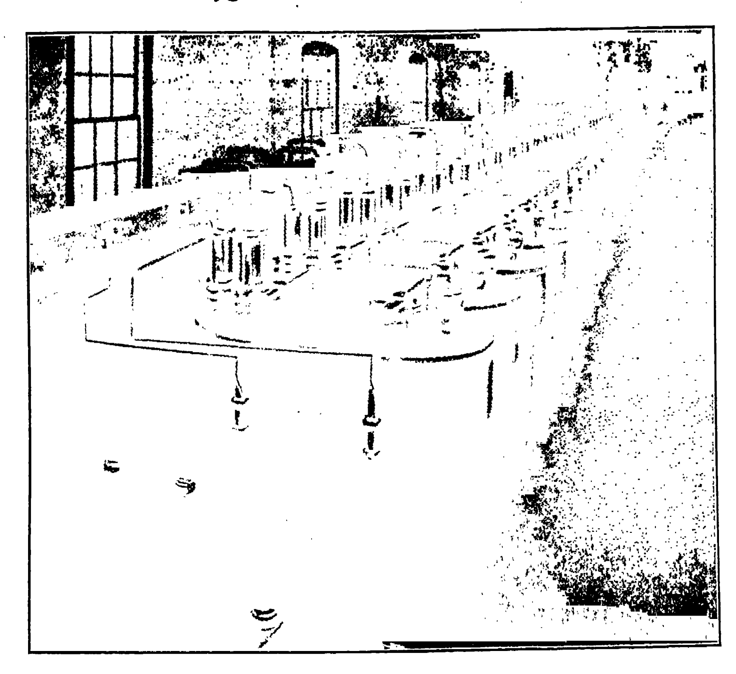


Abb. 89.

Co. in Chicago, der Davis-Bournonville Co. in New-York, sowie von Schriver & Co. in Harrison, N. J.

Der Elektrolyseur der International Oxygen Co. (Abb. 89) besteht aus einem ovalen Stahltrog, der isoliert aufgestellt ist und als Kathode dient; er ist durch einen isolierten eisernen Deckel verschlossen und durch eine Wassertasse gedichtet. An diesem Deckel ist die Anode befestigt, die aus einem gelochten Blechzylinder besteht und von einem Asbestdiaphragma umgeben ist. Auf diese Weise ist der Trog in zwei Abteilungen geteilt, die die getrennte Abscheidung der beiden Gase ermöglichen. Die Abführung der Gase erfolgt durch sinnreich gebaute Wasserverschlüsse, die am Deckel der Zelle angebracht sind. Weiter befindet sich hier eine Vorrichtung, die den Druck in den beiden Abteilungen der Zelle stets auf gleicher Höhe hält. Die Reinheit der Gase wird ohne besondere Nachreinigung zu

99,5 Proz. für den Wasserstoff und zu 98,5 Proz. für den Sauerstoff angegeben. Jede Zelle nimmt 400 Amp. auf und benötigt eine Spannung von 2,6 Volt; die stündliche Gaserzeugung einer Zelle beträgt 170 l Wasserstoff und 85 l Sauerstoff, woraus sich ein Energieaufwand von 6,1 kWst für 1 cbm Wasserstoff ergibt. Abb. 89 zeigt eine größere Anlage dieses Systems, das in der amerikanischen Industrie recht günstig beurteilt wird.

In neuerer Zeit baut die nämliche Firma auch Elektrolyseure nach Art der Filterpressen (D.R.P. Nr. 288 776) für eine Leistung bis zu 200 cbm Wasserstoff in 24 Stunden. Die Reinheit der in diesen Apparaten erzeugten Gase soll 99,6—99,8 Proz. betragen.

Wasserstoff entsteht in großen Mengen bekanntlich auch als Nebenprodukt bei der Elektrolyse der Alkalichloride und wird von den elektrochemischen Fabriken, die auf diesem Wege Ätznatron bzw. Ätzkali gewinnen, meist zu sehr niedrigem Preise abgegeben. Infolgedessen wäre es sehr zweckmäßig, Fetthärtungsanlagen in unmittelbarer Nähe solcher Werke anzulegen. Von dieser Möglichkeit des billigen Wasserstoffbezugs wird bereits in einzelnen Fällen Gebrauch gemacht. So bezieht z. B. das Ölwerk Hydrogen in Ammendorf bei Halle[1]) seinen Wasserstoff von der benachbarten Niederlassung der Chem. Fabrik Buckau, und die Firma Georg Schicht, A.-G. in Aussig, erhält schon seit 12 Jahren ihren Wasserstoff mittels einer Leitung von mehreren hundert Metern Länge, die sogar die Elbe überquert, von dem „Verein für chemische und metallurgische Produktion" in Aussig.

II. Die Zersetzung von Wasserdampf durch glühendes Eisen.

Diese Methode der Wasserstoffgewinnung hat für die Fetthärtung besondere Bedeutung erlangt, und es sind hierfür mehrere Verfahren in Benutzung, denen allen die bereits im Jahre 1783 von Lavoisier beobachtete Reaktion:

$$3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2$$

zugrunde liegt. Als erster hat Coutelle bereits im Jahre 1794 diese Methode zur Wasserstoffgewinnung für militärische Zwecke benutzt, doch wurde dieses Verfahren bald wieder verlassen, da es infolge des hohen Brennstoffverbrauchs, sowie des starken Retortenverschleißes zu teuer war. Erst nachdem Gillard im Jahre 1846 gezeigt hatte, daß man das bei der Einwirkung des Wasserdampfes auf das glühende Eisen entstandene Eisenoxyd in den Retorten selbst durch Überleiten von Generatorgas ohne Schwierigkeit wieder zu metallischem Eisen reduzieren kann, so daß also die Füllung der Retorten theoretisch unbegrenzte Zeit zur Erzeugung von Wasserstoff benutzt werden kann, wandte sich das Interesse diesem Verfahren wieder zu, und man war bemüht, es weiter zu vervollkommnen. Dies gelang im Jahre 1869 dem französischen Luftschifferbauer Giffard, der als erster mit Erfolg an Stelle von Eisendrehspänen, die bisher ausschließlich benutzt worden waren, den natürlich vorkommenden Eisenglanz, ein oxydisches Eisenerz von hoher Porosität, anwandte.

Auch heute benutzt man vorwiegend natürliche Eisenerze, und zwar in erster Linie Brauneisenerz, seltener Rostspat und Pyritabbrände. Die Beschaffenheit des Eisengutes, das mit Wasserdampf behandelt werden soll, ist

---

1) Das Werk ist inzwischen eingegangen.

selbstredend von großer Bedeutung für die technischen und wirtschaftlichen Ergebnisse der Wasserstoffanlage, es werden daher an dieses Material hohe Anforderungen gestellt. Es muß nicht nur porös sein, damit es dem Wasserdampf und dem Reduktionsgas eine große Oberfläche darbietet, sondern es muß zugleich auch genügend fest und hitzebeständig sein, damit es während des Betriebes nicht zusammensintert und lange Zeit verwendbar bleibt. Die Lebensdauer des Eisengutes wird aber auch von der Betriebsweise beeinflußt. Da das zur Reduktion des Eisenoxyds benutzte Generatorgas in der Regel Schwefelverbindungen enthält, überzieht sich das Eisen im Laufe der Zeit mit Schwefeleisen und verliert hierdurch an Reaktionsfähigkeit. Zur Vermeidung dieses Übelstandes hat Strache im D.R.P. Nr. 77350 vorgeschlagen, das Generatorgas nicht aus Koks, sondern aus Holzkohle herzustellen, die sich jedoch an den meisten Orten wesentlich teurer stellen wird. Recht unerwünscht ist ferner die Abscheidung von Kohlenstoff auf dem Eisen während der Reduktionsperiode, weil hierdurch eine Verunreinigung des Wasserstoffs durch Kohlenwasserstoffe verursacht wird. Durch Zusatz geringer Mengen von Eisen, Kupfer, Blei, Vanadium oder Aluminium zum Eisen soll es nach D.R.P. Nr. 234175 gelingen, diese Kohlenwasserstoffe in der Hitze zu zersetzen. Die Kohlenstoffabscheidung auf dem Eisen läßt sich anderseits in sehr mäßigen Grenzen halten, wenn man als Reduktionsgas nicht Generatorgas, sondern Wassergas verwendet.

Außer den bereits erwähnten drei Eisenerzen wurde noch eine Reihe anderer Stoffe in Vorschlag gebracht, so z. B. Legierungen von Eisen mit anderen hochschmelzenden Metallen, wie Mangan, Chrom, Wolfram und Titan (D.R.P. 270704), ferner sog. schwedischer Eisenschwamm, der durch Reduktion von Eisenoxyd unter Einbettung in Kohle und unter äußerer Erhitzung hergestellt wird (D.R.P. Nr. 283501), gußeiserne Späne von besonderer Herstellung (D.R.P. Nr. 289207), Manganeisenerz (D.R.P. Nr. 290869) u. a. mehr. In England benutzte man früher auch Hämatit, der zu flachen Briketts gepreßt war, doch hat sich von allen diesen Materialien, wie bereits oben erwähnt, das Brauneisenerz am besten bewährt.

Sehr zahlreich sind auch die für die Ausführung der Reaktion zwischen glühendem Eisen und Wasserdampf konstruierten Apparate, die man in Retorten- und Schachtöfen einteilen kann. Ohne auf die älteren, heute nicht mehr benutzten Bauarten einzugehen, sollen hier nur einige neuere Ausführungen besprochen werden, wie sie sich für die Fetthärtung gut bewährt haben.

Bei dem Retortenverfahren der Internationalen Wasserstoff-A.-G. in Berlin, die in der Folge von der Bamag-Méguin-A.-G. übernommen wurde, wird grobstückiges Eisenerz in von außen beheizten Retorten bei etwa 800° mit Wassergas reduziert, wobei ein sehr poröser, aber dennoch fester Eisenschwamm entsteht, der sich zur Gewinnung von reinem Wasserstoff im Dauerbetriebe gut eignet. Der für die Ausführung dieses Verfahrens konstruierte, im D.R.P. Nr. 244732 näher beschriebene Ofen enthält 8 Stück U-förmige Doppelretorten aus Stahlguß von 250 cm Länge und 23 cm Weite, die von den Heizgasen im Zickzack umspült werden. Der das Heizgas liefernde Generator ist mit dem Retortenofen zu einer Einheit zusammengebaut (Abb. 90 und 91). In der Folge hat man, um das Auswechseln rissiger Retorten zu erleichtern, statt der Doppelretorten einfache Retorten benutzt, die an ihrem unteren Ende durch ein Anschlußrohr miteinander verbunden wurden, so daß auch in diesem Falle die Gase bzw. der

Wasserdampf in der ersten Retorte von oben nach unten und in der zweiten Retorte von unten nach oben strömten. Nachdem die Retorten mit Erz gefüllt waren, wurden sie auf 800—900^{0} angeheizt, und hierauf wurde Wassergas hindurchgeleitet, das die Reduktion des Eisenoxyds zu metallischem

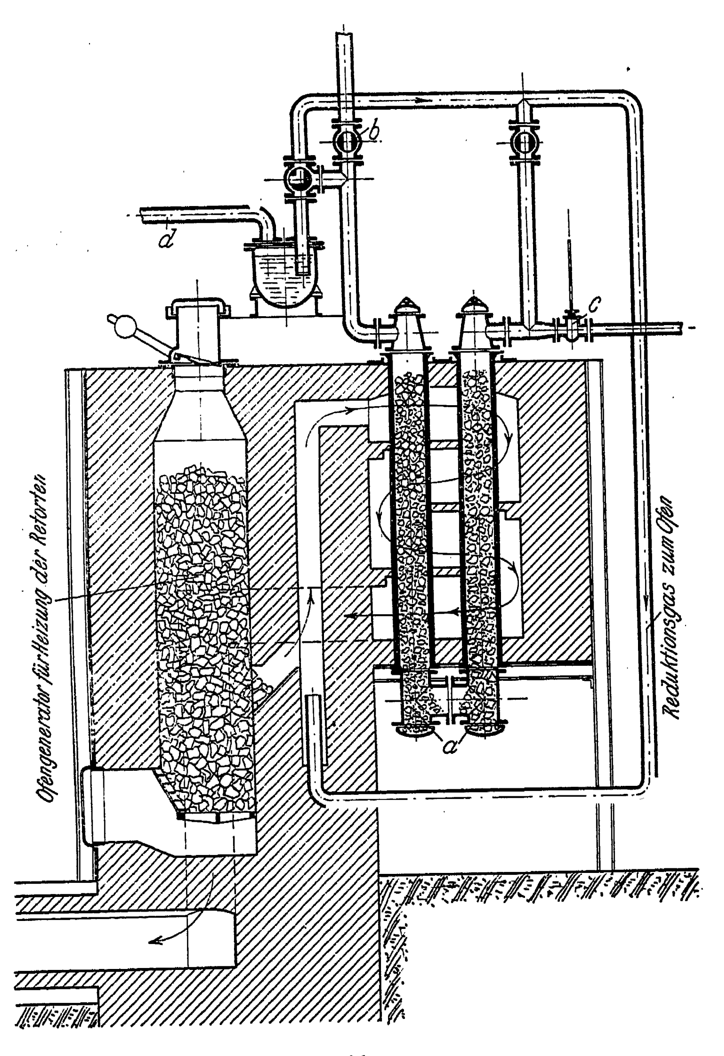


Abb. 90.

Eisenschwamm vollzog. Da die aus den Retorten austretenden Gase stets noch brennbare Bestandteile enthielten, wurden sie nicht direkt ins Freie, sondern in die Feuerung des Ofens geleitet, wo sie mit zur Beheizung der Retorten beitrugen. Nach beendeter Reduktion des Erzes wurde die Zufuhr von Wassergas abgestellt und nunmehr Wasserdampf durch die Retorten hindurchgeleitet, der sich in der oben angegebenen Weise zersetzte. Der hierbei gebildete Wasserstoff wurde durch eine Tauchvorlage zu den Rei-

nigungsapparaten und von da zu einem Gasbehälter geleitet. Das von Flugstaub und Schwefelwasserstoff befreite Gas hat folgende Zusammensetzung:

Wasserstoff	97	Proz.
Kohlenoxyd	0,4	„
Kohlensäure	0,2	„
Stickstoff	2,4	„

Da der zu Beginn des Dampfeinleitens aus den Retorten entweichende Wasserstoff noch durch Reduktionsgase verunreinigt ist, wird das zuerst gebildete Gas in die Feuerung geleitet und der Wasserstoff erst nach Verlauf von etwa 1 Minute (Spülperiode) dem Gasbehälter zugeführt; diese Umschaltung erfolgt mit Hilfe eines vor der Tauchvorlage eingebauten

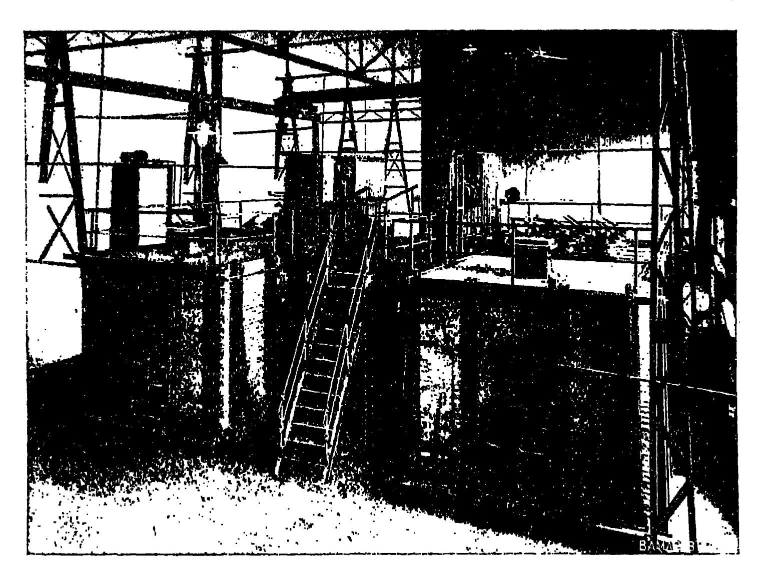


Abb. 91.

Hahnes mit rechtwinkliger Bohrung (vgl. Abb. 90). Wenn die Wasserstoffentwicklung nachläßt, muß das gebildete Eisenoxyd durch Überleiten von Wassergas wieder reduziert werden.

Das zur Reduktion des Eisenerzes erforderliche Wassergas wird in einem besonderen Wassergasgenerator (Abb. 92) durch Überleiten von Dampf über weißglühenden Koks erzeugt, danach durch einen mit Wasser berieselten Reiniger geleitet und in einem Gasbehälter gesammelt, aus dem es den einzelnen Retorten zugeführt wird.

Eine vollständige Anlage zur Wasserstoffgewinnung nach dem beschriebenen Verfahren besteht also aus den Retortenöfen mit eingebautem Heizgaserzeuger, Gaswascher und Schwefelreiniger, ferner aus einem Wassergasgenerator mit Gebläse und Gaswascher, einem Dampfkessel, sowie aus je einem Gasbehälter für Wassergas und Wasserstoff. Der Dampfkessel liefert den Dampf sowohl für den Wassergasgenerator, als auch für die Retortenöfen.

Anlagen dieser Art wurden von der Bamag-Méguin-A.-G. für Zwecke der Fetthärtung an die Ölwerke Germania, G. m. b. H. in Emmerich, an die Fettraffinerie, A.-G. in Brake (Oldenburg), an Georg Schicht, A.-G. in Aussig (Böhmen), sowie an einige amerikanische Ölfabriken geliefert. Die Leistung der einzelnen Anlagen beträgt 1,2 bis 6 Mill. Kubikmeter Wasserstoff im Jahre. Die Kosten für die Herstellung von 1 cbm gereinigtem Wasserstoff nach diesem Verfahren wurden zu 12—15 Pfg. angegeben.

Da die Lebensdauer der eisernen Retorten verhältnismäßig gering war, ging man in der Folge dazu über, das Eisenerz in einem mit feuerfesten Steinen ausgemauerten Schachtofen direkt zu erhitzen, wie dies bereits früher von Giffard sowie von Strache ausgeführt worden ist. Diese Arbeitsweise bietet überdies den Vorteil, daß mit einer Einheit wesentlich größere

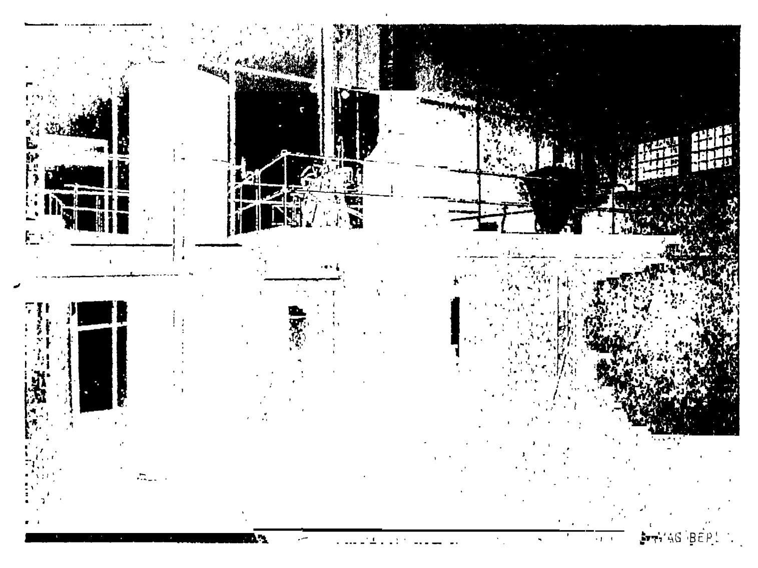


Abb. 92.

Gasmengen erzeugt werden können, daß die Anlagekosten geringer sind, und daß die Bedienung außerordentlich einfach ist. Sehr wesentlich ist ferner die kurze Anheizdauer dieser Schachtöfen, die nur etwa 1 Stunde beträgt.

Abb. 93 zeigt eine solche, von der Bamag-Méguin, A.-G., Berlin, ausgeführte Anlage, bei der in zwei Einheiten stündlich je 60 cbm Wasserstoff erzeugt werden können. Die beiden Generatoren (1) mit den zugehörigen Hochdruckgebläsen (2) dienen zur Herstellung des Wassergases, das in dem gemeinsamen Wascher (3) gekühlt und von Flugstaub gereinigt und danach in dem Gasbehälter (4) aufgespeichert wird. Aus dem Behälter wird das Wassergas mit Hilfe eines weiteren Gebläses (5) angesaugt und den beiden mit Eisenerz gefüllten Schachtöfen (6) zugeleitet. In diesen, die in ihrem oberen Teile als Überhitzer ausgebildet sind, wird das Wassergas unter Luftzusatz verbrannt, wodurch die Erzfüllung auf etwa 800° erhitzt wird. Ist diese Temperatur erreicht, so wird die Luftzufuhr abgestellt, worauf bei weiterem Durchleiten des Wassergases durch das erhitzte

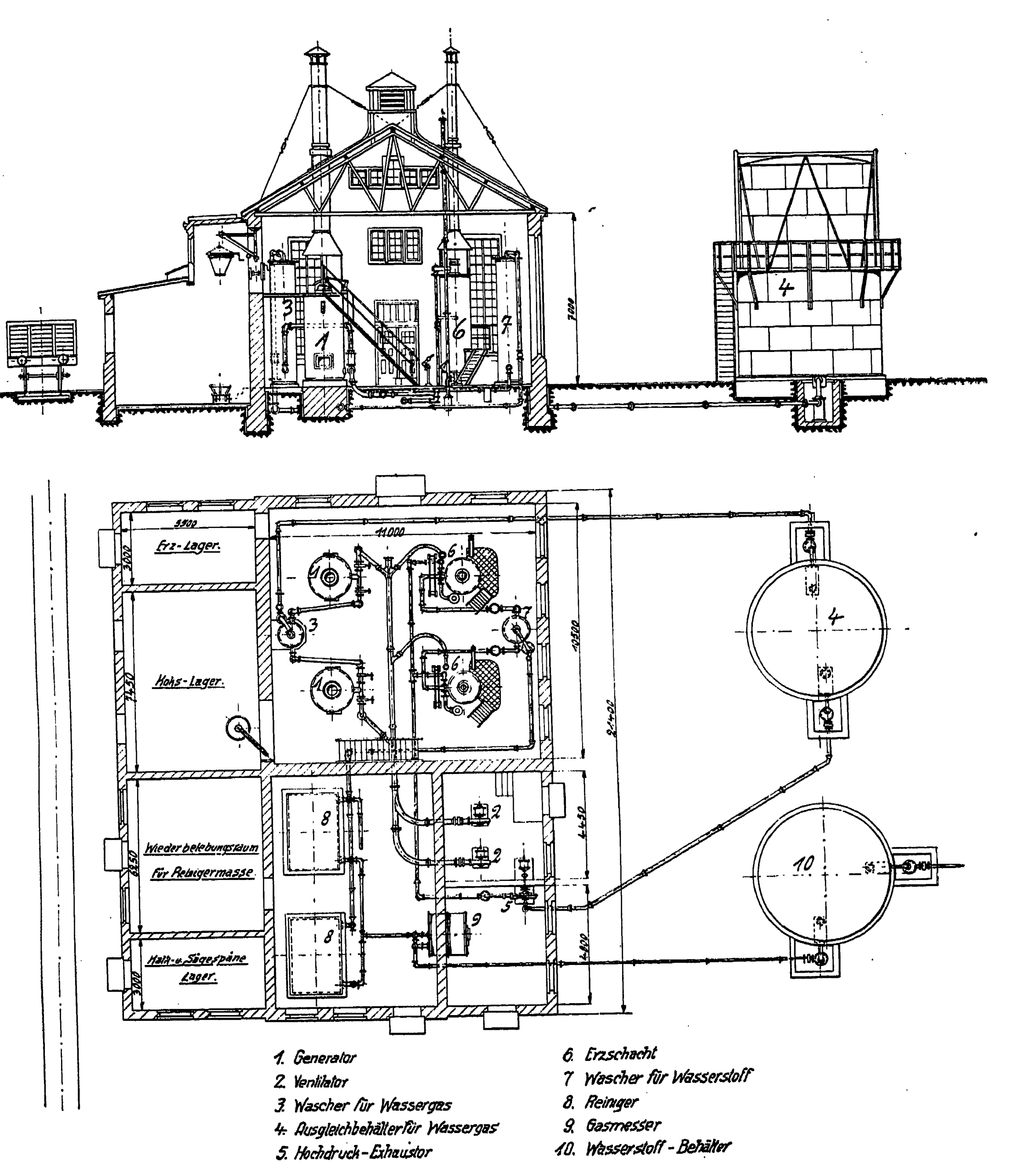

Erz-Lager.
Koks-Lager.
Wiederbelebungsraum für Reinigermasse.
Holz- u. Sägespäne Lager.
1. Generator
2. Ventilator
3. Wascher für Wassergas
4. Ausgleichbehälter für Wassergas
5. Hochdruck-Exhaustor
6. Erzschacht
7. Wascher für Wasserstoff
8. Reiniger
9. Gasmesser
10. Wasserstoff-Behälter

Abb. 93.

Erz dessen Reduktion zu metallischem Eisen erfolgt. Das nicht vollständig ausgenutzte Wassergas wird im oberen Teile des Schachtes verbrannt und die Wärme in dem Mauerwerk des Überhitzers aufgespeichert; die Abgase entweichen sodann durch den Kamin ins Freie. Nach beendeter Reduktion der Schachtfüllung wird die Zuleitung des Wassergases, sowie die Abgasklappe abgesperrt und Wasserdampf durch das Eisen hindurchgeblasen. Der Dampf tritt von oben in den Schacht ein und nimmt hier die während der vorhergehenden Reduktionsperiode in dem Überhitzer aufgespeicherte Wärme auf. Beim Durchgang des überhitzten Dampfes durch die glühende Eisenfüllung tritt die Zerlegung des Dampfes ein, der frei gewordene Wasserstoff wird unten aus dem Schacht abgeführt, in einem Wascher (7) und mehreren Reinigungskästen (8) von Staub und Schwefelwasserstoff befreit, sodann in einer Gasuhr (9) gemessen und schließlich in einem Behälter (10) aufgespeichert.

Von der Erkenntnis ausgehend, daß das Eisengut selbst bei längerem Überleiten von überschüssigem Wasserdampf praktisch nie vollständig oxydiert wird, und daß hierbei stets ein Rest von Eisen in metallischem Zustande oder in einer niederen Oxydationsstufe verbleibt, soll nach dem D.R.P. Nr. 294 039 das periodische Aufheizen des Eisengutes in der Weise erfolgen, daß zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Oxydations- und Reduktionsperioden lediglich Luft durch die Eisenfüllung hindurchgeblasen wird. Hierbei werden die Reste von metallischem Eisen sowie die niederen Eisenoxyde in Fe_3O_4 verwandelt und es werden zugleich beträchtliche Wärmemengen frei. Neben der hierdurch erzielten Ersparnis an Heizgas bietet dieses Verfahren den Vorteil, daß eine Überhitzung des Eisengutes vermieden und die Heizperiode verkürzt wird. Ferner wird hierbei der etwa in der Reduktionsperiode gebildete Niederschlag von Kohlenstoff oder Schwefeleisen verbrannt. Es hat sich gezeigt, daß sich der Betrieb des Wasserstofferzeugers auf diese Weise dauernd aufrecht erhalten läßt; nur bei dem erstmaligen Anheizen des Schachtofens wird das Eisenerz durch Zufuhr von Heizgas und überschüssiger Verbrennungsluft auf die zur Reduktion erforderliche Temperatur gebracht.

Der nach diesem Verfahren gewonnene Wasserstoff zeichnet sich durch große Reinheit aus, er ist 98—99,5 proz. und enthält neben etwas Stickstoff nur Spuren von Kohlenoxyd, so daß er für alle katalytischen Verfahren sehr geeignet ist. Zur Herstellung von 1 cbm Wasserstoff sind an Betriebsstoffen folgende Mengen erforderlich: 1,3 kg Koks, 0,1 kg Erz, 5 kg Dampf, je 0,1 kg Reinigungsmasse und Kalk, 35 l Wasser und 55 Watt elektrische Energie. Die Herstellungskosten für 1 cbm unverdichteten, gereinigten Wasserstoff einschließlich Löhne, aber ohne Berücksichtigung der Ausgaben für Verzinsung und Abschreibung betragen bei diesem Verfahren 10—12 Pfg.

Anlagen nach diesem Verfahren (Abb. 94) wurden von der Bamag-Méguin-A.-G. für Zwecke der Fetthärtung geliefert an die Ölwerke Germania, G. m. b. H. in Emmerich, Fettraffinerie, A.-G. in Brake (Oldenburg), Thörls Vereinigte Hamburger Ölfabriken in Quickborn sowie an mehrere russische Ölwerke.

Abb. 95 (Tafel V) zeigt eine von der Jul. Pintsch, A.-G. in Berlin konstruierte Anlage zur Wasserstoffgewinnung. Sie besteht aus dem Schachtofen A und dem Dampfüberhitzer B, auf dem ein Wassergasvorwärmer C auf-

gebaut ist. Von der zentralen Steuerung F aus werden sowohl die Verschlußklappen D und E, als auch die verschiedenen Schieber für Wassergas, Wind und Dampf betätigt. Das Eisengut wird hier in Form von Preßsteinen in den Schachtofen A eingefüllt, im übrigen ist der Betrieb der Anlage ganz ähnlich wie bei den bereits beschriebenen Anlagen. Das in C vorgewärmte Wassergas wird unter Luftzusatz im Schachtofen A verbrannt, wodurch das Eisengut erhitzt und reduziert wird. Die unten aus dem Schachtofen abziehenden heißen Gase strömen durch den Dampfüberhitzer B und den Vorwärmer C, an die sie ihre Wärme abgeben, und entweichen durch den

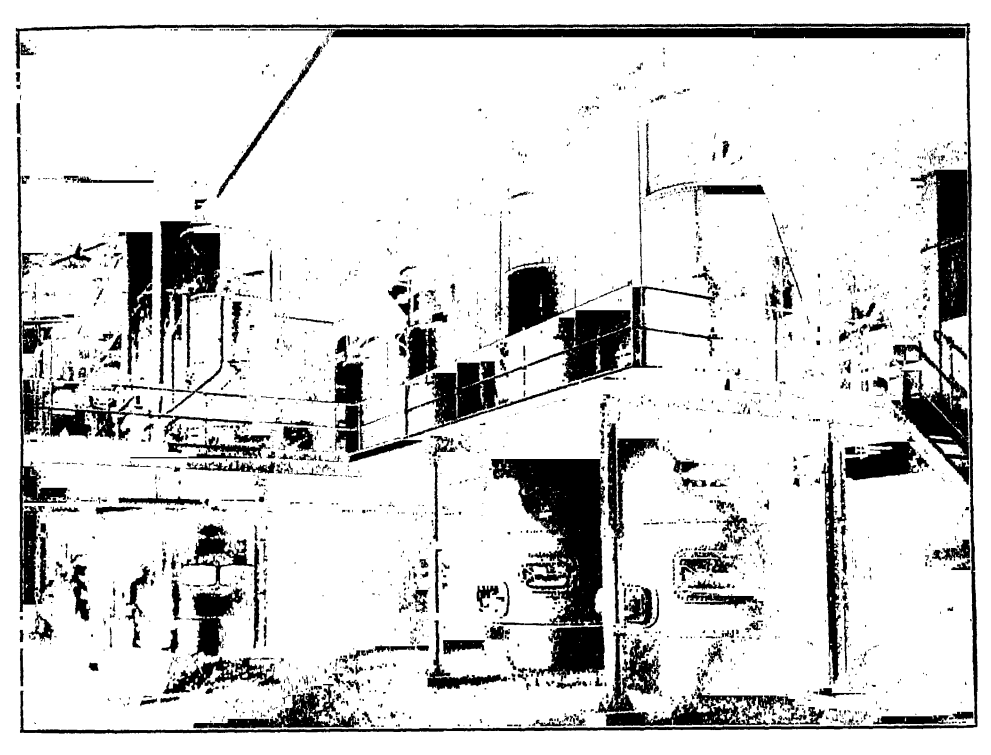


Abb. 94.

Kamin D. Bei der nachfolgenden Gasperiode werden zunächst durch den überhitzten Wasserdampf die Reste der Verbrennungsgase ausgespült, die durch die Klappe E entweichen, worauf der reine Wasserstoff durch die Tauchvorlage G und den Wascher H einem Gasbehälter zugeführt wird. Die Heiz- und Reduktionsperiode wechselt mit der Gasperiode ständig ab. Die Reinheit des Wasserstoffs beträgt auch hier 98—99 Proz.

Schließlich ist noch das Verfahren von Messerschmitt (D.R.P. Nr. 266863 und Zusatzpatente) zu nennen, das von der Firma Francke-Werke, K.-G. a. A., Bremen, ausgeführt wird. Dieses Verfahren stellt eine Kombination des Retortenverfahrens mit dem Schachtverfahren dar; obwohl hier die Heiz- und Reaktionsräume voneinander getrennt sind, so befinden sie sich doch in einem gemeinsamen Ofen. Der Schachtofen (Abb. 96) enthält zwei konzentrische Eisenzylinder, einen engeren, der auf dem Boden

des Schachtes feststeht und oben offen ist, sowie einen weiteren, hängenden Zylinder, der an seinem unteren Ende offen ist. Zwischen diesen beiden Zylindern wird die Erzfüllung lose aufgeschüttet. Im Inneren des engeren Zylinders befindet sich ein Wärmespeicher aus Schamottegitterwerk, desgleichen zwischen dem weiteren Zylinder und der Außenwand des Schachtofens. Die Heizung des Schachtes auf 800° sowie die Reduktion des Eisenoxyds erfolgt wie üblich mit Wassergas, das von unten in den inneren Zylinder eintritt, durch Zusatz von etwas Luft zum Teil verbrannt wird und so den Wärmespeicher heizt, der seine Wärme auf die Erzfüllung überträgt. Das heiße Gas durchströmt das Erz von oben nach unten und dann den Zwischenraum zwischen dem weiten Zylinder und der Schachtofenwand von

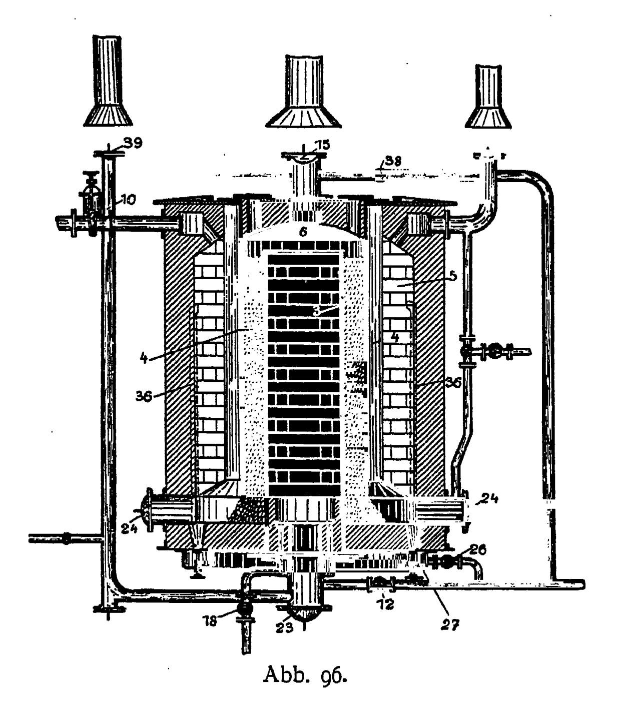


Abb. 96.

unten nach oben, wo durch erneute Luftzufuhr die brennbaren Teile des Gases vollständig verbrannt werden. Die Rauchgase ziehen oben durch seitliche Klappen ab. Auf diese Heiz- und Reduktionsperiode, die im normalen Betriebe 15—20 Minuten dauert, folgt die Gasperiode, nachdem zuvor zum Ausspülen der im Schachtofen zurückgebliebenen Reste von Reduktionsgasen während einiger Sekunden Wasserdampf durch den Generator geblasen wurde, und zwar in derselben Richtung wie vorher das Wassergas (Spülperiode). Der zur Gaserzeugung dienende Dampf nimmt nun den umgekehrten Weg wie das Wassergas, d. h. er wird am oberen Ende der Außenwand in das äußere Schamottegitterwerk eingeführt und durchströmt das glühende Eisen von unten nach oben. Der Wasserstoff entweicht in der Mitte des Generators am Boden durch eine Wasservorlage. Die Gasperiode dauert etwa 8—10 Minuten, worauf eine Lüftungsperiode folgt, die 3—5 Minuten dauert und den Zweck hat, den auf dem

Eisen abgeschiedenen Kohlenstoff zu verbrennen. Hierauf beginnt von neuem die Reduktion des Eisenoxyduloxyds und die Heizung des Schachtofens mit Wassergas. Die genannten vier Perioden bilden einen „Arbeitsgang", der etwa $^1/_2$ Stunde dauert.

Neben diesem Zweizylinder-Generator, der im Weltkriege in zahlreichen militärischen Wasserstoff-Gasanstalten Anwendung fand, wird in

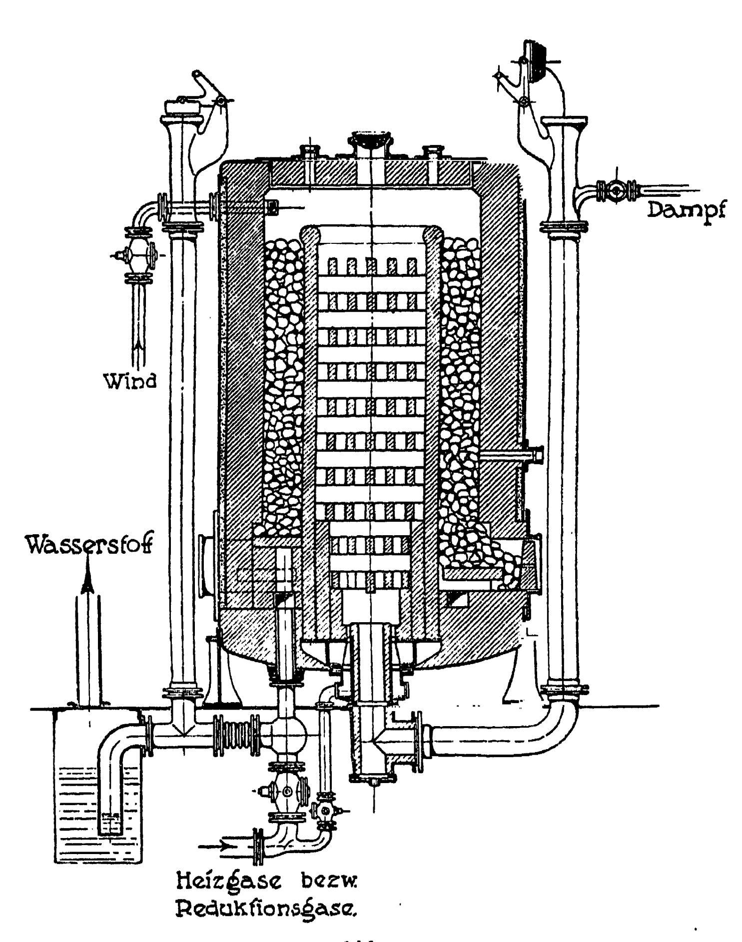


Abb. 97.

neuerer Zeit auch ein Einzylinder-Generator gebaut, der vor jenem den Vorzug hat, daß sich innerhalb des Generators keine Eisenteile befinden, die einer raschen Abnutzung unterliegen. Bei der neuen Konstruktion (Abb. 97) befindet sich im Innern des Generators ein am oberen Ende offener Schamottezylinder, der mit Gitterwerk ausgemauert ist und gleichzeitig als Heizraum für das Eisenerz sowie als Überhitzer für den Wasserdampf dient. Das Eisenerz ist zwischen dem mittleren Zylinder und der äußeren Generatorausmauerung aufgeschüttet. Die Reduktionsgase durchstreichen das Erz von unten nach oben, treten dann in den mittleren Heizraum über, wo sie unter Luftzusatz verbrannt werden und ihre Wärme an

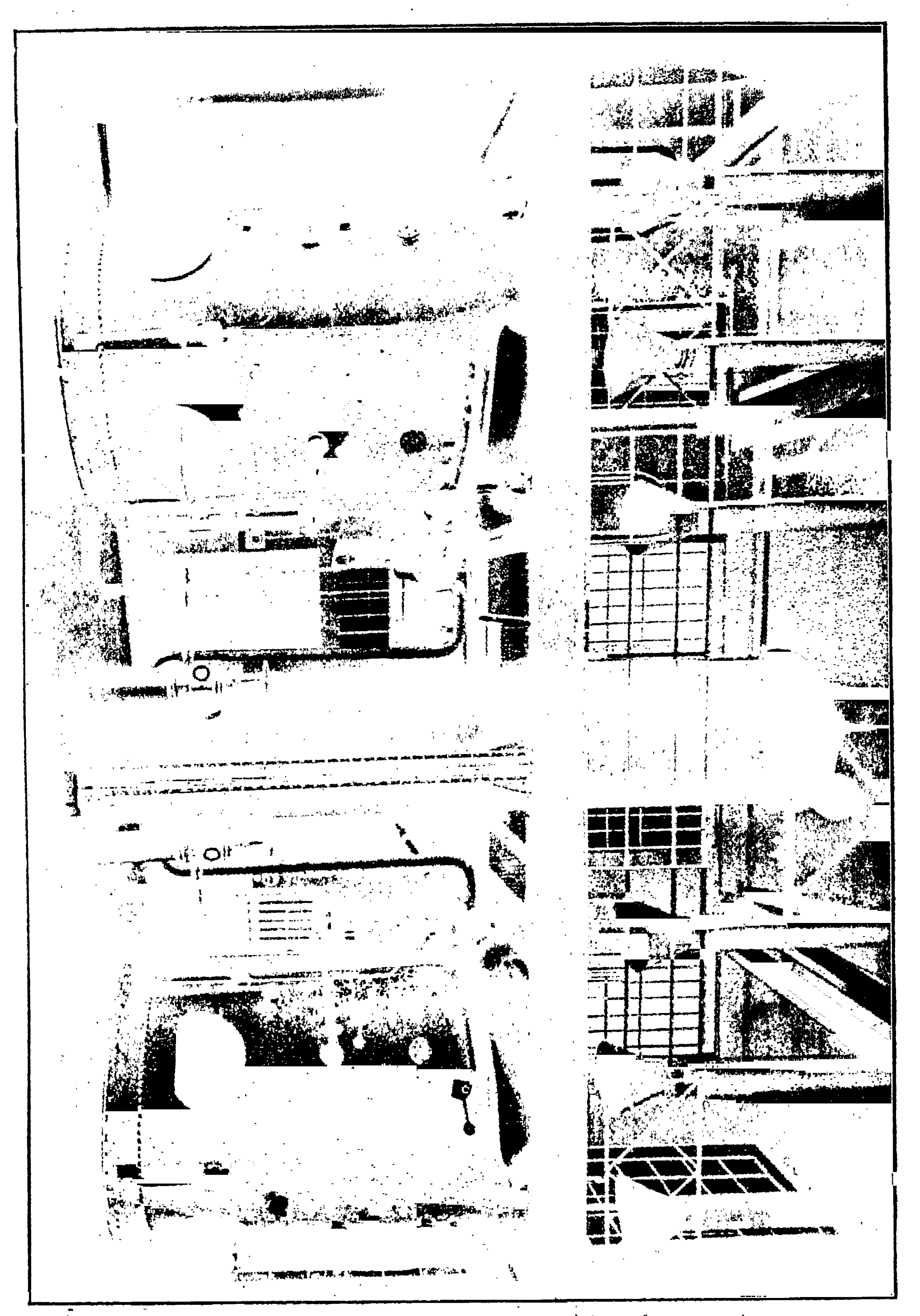


Abb. 98.

das Gitterwerk abgeben. Sie entweichen dann am unteren Ende in der Mitte und werden durch die Abgasleitung ins Freie geführt. Bei der nachfolgenden Gasperiode wird der Dampf in umgekehrter Richtung durch den Generator geleitet, so daß er hoch überhitzt die Eisenfüllung von oben nach unten durchströmt. Das unreine Gas, das zu Anfang jeder Gasperiode entsteht, wird durch die Spülklappe links oben ins Freie gelassen, darauf wird diese Klappe geschlossen, wodurch der Wasserstoff gezwungen wird, durch die Wasservorlage auszutreten. Er wird durch einen Wäscher und durch

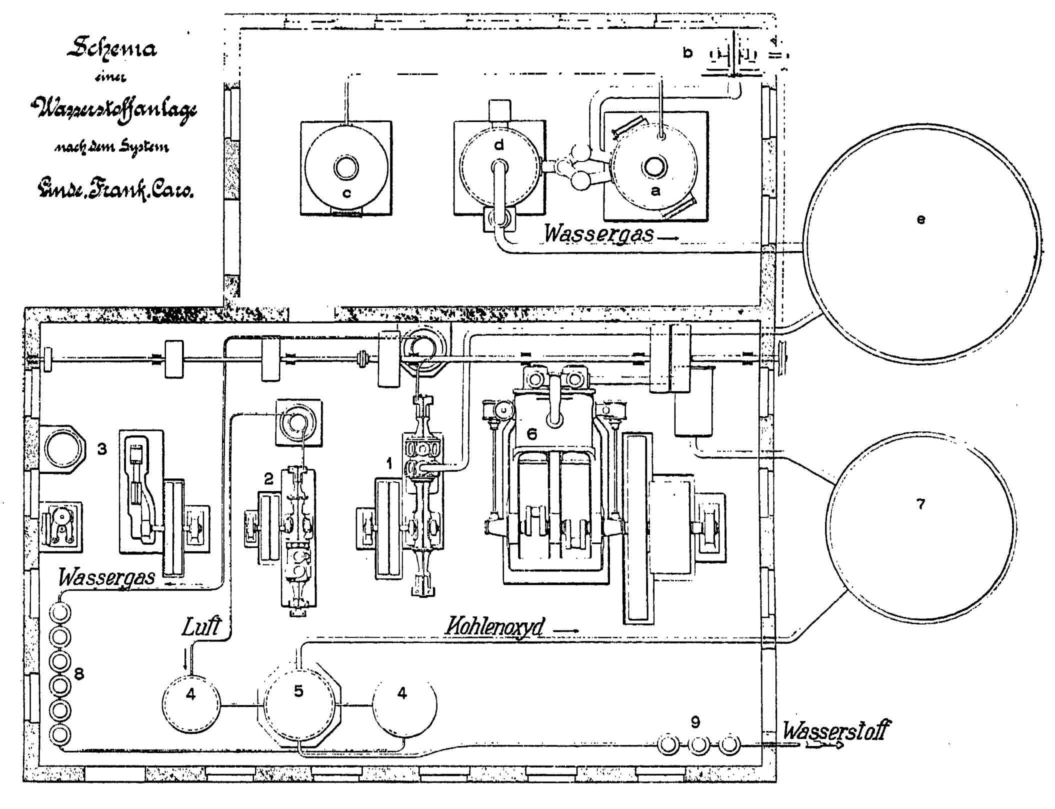


Abb. 99.

mehrere Schwefelreiniger hindurchgeleitet und schließlich in einem Gasbehälter aufgespeichert. Auch hier schließt sich an die Gasperiode eine 3—5 Minuten dauernde Lüftungsperiode an, worauf die Reduktion des Eisenoxyds von neuem beginnt.

Auch dieses Verfahren liefert ein Gas von 98,5—99 Proz. Reinheit. Anlagen nach Messerschmitt (Abb. 98) für eine Stundenleistung von 50—300 cbm wurden von den Francke-Werken für Jurgens Margarinefabriken in Zwyndrecht (Holland), für van den Berghs Margarinefabriken, G. m. b. H. in Cleve, für Hartogs Margarinefabriken in Oss (Holland), für die Bremen-Besigheimer Ölfabriken in Bremen und noch für andere Öl- und Seifenfabriken geliefert.

III. Gewinnung von Wasserstoff aus Wassergas.

Bei den vorher beschriebenen Verfahren zur Wasserstoffgewinnung fand das Wassergas lediglich als Heizgas bzw. als Reduktionsmittel für das Eisenoxyd Verwendung, es kann aber auch selbst als Ausgangsmaterial für die Wasserstoffgewinnung dienen, zumal es 50 Volumprozente Wasserstoff enthält. Die andere Hälfte besteht vorwiegend aus Kohlenoxyd (zirka 40 Proz.), der Rest ist Stickstoff und Kohlensäure. Es handelt sich also, wenn man aus Wassergas reinen Wasserstoff herstellen will, um die Aufgabe, die Begleiter des Wasserstoffs, vor allem das Kohlenoxyd, zu ent-

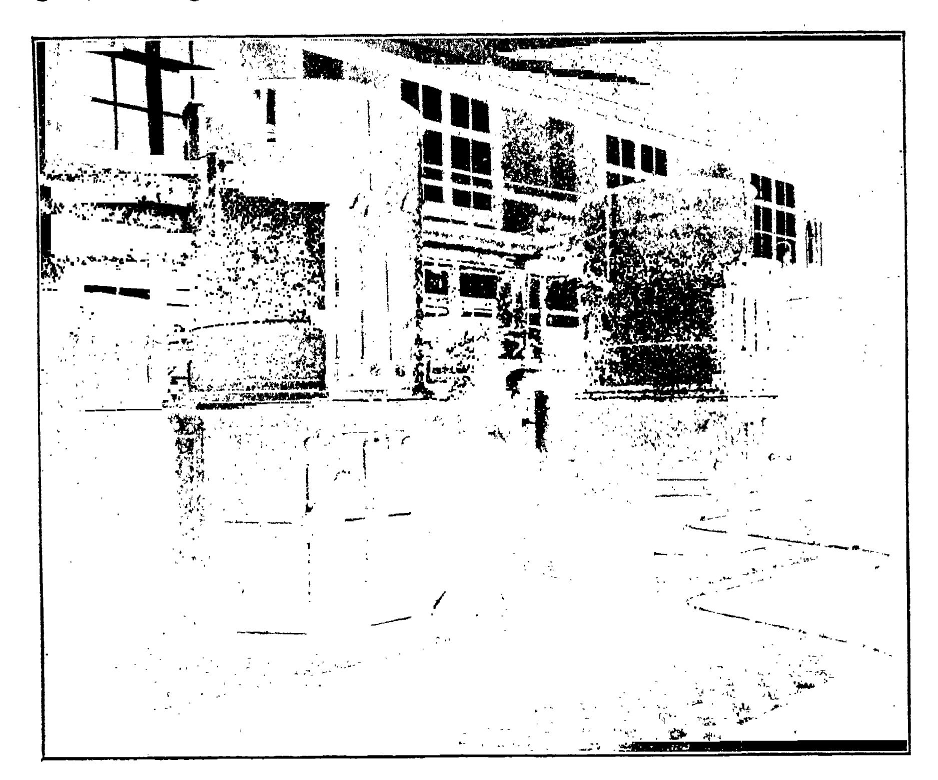


Abb. 100.

fernen. Dies ist sowohl auf physikalischem als auch auf chemischem Wege gelungen.

Dem Verfahren von Frank-Caro-Linde liegt die Erkenntnis zugrunde, daß das Wassergas nach Entfernung der Kohlensäure durch Tiefkühlung mittels verflüssigter Luft in Kohlenoxyd und Stickstoff einerseits und Wasserstoff anderseits zerlegt wird, indem der Wasserstoff infolge seines niedrigen Siedepunktes (— 253°) gasförmig bleibt, während das Kohlenoxyd und der Stickstoff, die bereits bei — 192° bzw. — 196° sieden, verflüssigt werden. Abb. 99 zeigt eine solche Anlage, die in zwei getrennten Räumen die Apparate zur Herstellung sowie zur Zerlegung des Wassergases umfaßt. Der Generator a wird mit Hilfe des Gebläses b heißgeblasen, worauf aus dem Kessel c Wasserdampf in den Generator eingeleitet wird.

Das gebildete Wassergas wird im Wascher d gereinigt und im Gasbehälter e aufgespeichert. Aus diesem Behälter wird das Wassergas von einem Kompressor (1) angesaugt und verdichtet, worauf durch Einspritzen von Wasser zunächst die Kohlensäure entfernt wird. Aus den Kohlensäurewäschern (8) gelangt das Gas in einen Vorkühler (4) und von da in einen Lindeschen Gegenstromapparat (5), wo es durch Verdampfung von verflüssigter Luft auf etwa — 200° abgekühlt wird (Abb. 100). Die verflüssigte Luft wird in



Abb. 101.

einem besonderen Apparat (3) hergestellt. Infolge der starken Abkühlung des verdichteten Gasgemisches tritt die eben erwähnte Zerlegung ein und man erhält einen gasförmigen Teil mit 97—97,5 Proz. Wasserstoff sowie einen verflüssigten Teil mit 80—85 Proz. Kohlenoxyd. Dieser verflüssigte Anteil wird entspannt und danach in einem Gasmotor (6) verbrannt, auf welche Weise die gesamte, sowohl für die Wassergasanlage als auch für den Betrieb der Kompressoren und Pumpen erforderliche Energiemenge gewonnen wird.

Die Reinheit des aus dem Gegenstromapparat austretenden Wasserstoffs ist für die Fetthärtung sowie für andere technische Zwecke ausreichend, will man jedoch die letzten Reste des Kohlenoxyds aus dem Wasserstoff auch noch abscheiden, so leitet man ihn über erhitzten Natronkalk (9), wodurch man ein Gas von 99,2—99,4 Proz. erhält. Der Wasserstoff wird hierbei unter einem Druck von etwa 50 Atm. gewonnen, was in vielen Fällen von Vorteil ist. Die Inbetriebsetzung der Anlage erfordert, wenn der Gegenstromapparat gut durchgekühlt ist, nur kurze Zeit; zur Bedienung der Anlage sind 2—3 Mann erforderlich. Zur Erzeugung von 1 cbm Wasserstoff benötigt man etwa 2,5 cbm Wassergas. Bei einer Anlage mittlerer Größe stellt sich 1 cbm des vorgereinigten Gases auf 8—11 Pfg, einschließlich der Nachreinigung mit Natronkalk auf 11—14 Pfg.

Die Bamag-Méguin, A.-G. hat in Gemeinschaft mit der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, A.-G. eine ganze Reihe derartiger Anlagen für eine Stundenleistung von 25—500 cbm Wasserstoff an Öl- und Seifenfabriken geliefert, so an die United Soap Works Ltd. in Rotterdam und Zwyndrecht, an die Ardol Co. Ltd. in Leeds, an die Wolgasche A.-G. in Moskau sowie an die Bremen-Besigheimer Ölfabriken in Bremen.

Die chemische Zerlegung des Wassergases erfolgt nach einem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik ausgearbeiteten Verfahren (D.R.P. Nr. 279 582) in der Weise, daß das Wassergas zusammen mit überschüssigem Wasserdampf bei etwa 500° über eine in der Hauptsache aus Eisen bestehende Kontaktsubstanz geleitet wird. Dabei tritt eine Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd ein gemäß der Gleichung:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

An die Stelle des im Wassergas enthaltenen Kohlenoxyds tritt somit hierbei das gleiche Volumen Wasserstoff und daneben noch 1 Volumen Kohlendioxyd, das durch Waschen mit Wasser unter Druck leicht entfernt werden kann. Theoretisch benötigt man zur Erzeugung von 1 cbm Wasserstoff, wie aus obiger Gleichung hervorgeht, nur 1 cbm Wassergas, in der Praxis braucht man etwa 1,1 cbm Wassergas, also erheblich weniger als bei dem vorher beschriebenen Verfahren. Durch die weitgehende Ausnutzung der im Wasserdampf enthaltenen Wärme in einer Reihe von Austauschapparaten stellt sich auch der Dampfverbrauch recht günstig. Wenn man bei der Erzeugung des Wassergases dafür sorgt, daß dieses möglichst wenig Stickstoff enthält, läßt sich auch nach diesem Verfahren ein 98 proz. Wasserstoff gewinnen.

Dieses Verfahren kommt besonders dort in Frage, wo dauernd sehr große Gasmengen benötigt werden, es wird in größtem Maßstabe bei der Gewinnung von synthetischem Ammoniak angewandt und Abb. 101 veranschaulicht eine von der Bamag-Méguin A.-G. in der Ammoniakfabrik Oppau a. Rh. errichtete Anlage. Zur Fetthärtung hat dieses Verfahren unseres Wissens bisher noch keine Anwendung gefunden, wohl aber zur Hydrierung von Naphthalin in der Tetralinfabrik in Rodleben a. d. Elbe.

Über Obstkern-, Trestersamen- und Keimöle[1]).

Von Dr. Martin Hartmann.

Die Gewinnung der Öle und Fette aus den verschiedenen Ölfrüchten hat von alters her so überragende Bedeutung gehabt, daß der Anteil Öl, der aus Obstkernen, Trestersamen und Getreidekeimen abfiel, dagegen nur eine verschwindend kleine Rolle spielte. Man könnte diesen Teil der Ölgewinnung getrost übergehen bzw. auf das beschränkt sein lassen, was im II. Bande dieses Handbuches bei einzelnen Ölen darüber gesagt ist, wenn nicht der Weltkrieg von 1914—1918 auch diesem Zweig eine gewisse — wenn auch nur beschränkte und vorübergehende — Bedeutung verschafft hätte. Was auf diesem Gebiete im Kriege geleistet worden ist, verdient — gleich ob es heute noch Bedeutung hat oder nicht — festgehalten zu werden, schon allein weil doch recht wertvolle Erfahrungen dabei gemacht und Untersuchungen ausgeführt wurden, die ihren Wert behalten. Vieles von dem, was in dieser Beziehung im Kriege geschaffen worden ist, ist leider heute noch nicht der Öffentlichkeit zugänglich. Man kann die Gewinnung der Obstkern- und Keimöle ganz unter dem Gesichtspunkt des Krieges und seiner durch die Not eines um sein Leben kämpfenden Volkes notwendig gewordenen Maßnahmen betrachten.

Im Jahre 1883 betrug die Anbaufläche von Ölfrüchten in Deutschland 143833 ha. Infolge der gegen Ende des vorigen Jahrhunderts von Jahr zu Jahr zunehmenden Einfuhr billigerer und hochwertigerer Ölfrüchte aus südlichen Ländern ging aber der deutsche Ölfruchtanbau mehr und mehr zurück, so daß im Jahre 1913 nur noch 36432 ha diesem Zwecke dienten. Nach Franck[2]) betrug die Ölanbaufläche in Deutschland im Jahre 1878 sogar 320000 ha, vor dem Kriege dagegen nur noch rund 50000 ha mit 15000—18000 t Ölertrag, Fahrion[3]) gibt folgende Zahlen: die Ölanbaufläche betrug 1878 342800 ha 1883 143800 ha, 1913 52400 ha und und 1918 142000 ha. Die Ernte betrug 1913 14000—15000 t, 1918 80000 t. Um aber den gesamten Fehlbedarf Deutschlands zu decken, müßten 1750000 ha mit Ölsaaten bestellt sein. Bei Ausbruch des Krieges hörte die Einfuhr von Ölfrüchten fast ganz auf, Deutschland war gezwungen, mit den vorhandenen Ölfrüchten aufs sparsamste zu

1) Unter teilweiser Benutzung der Veröffentlichungen des Reichsausschusses für pflanzliche und tierische Öle und Fette; „Über Obstkernöle" von Dr. R. Prasch und „Über Getreideentkeimung" von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Backhaus. Vgl. auch die Öl- und Fettindustrie 1919, **3**, 388ff. — 2) Franck, Die Verwertung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette. Braunschweig 1921, S. 22. — 3) Chemische Umschau 1920, **27**, 19.

wirtschaften und neue Quellen im eigenen Lande und in den eroberten Gebieten zu erschließen, um den Verbrauch an Fetten und Ölen einigermaßen decken zu können. Nicht nur ein Mindestquantum an Fetten für die Ernährung mußte geschaffen werden, sondern die technische Industrie mußte Fette verschiedenster Art erhalten, um weiter arbeiten zu können. Die Seifen- und Kerzenindustrie, Lack-, Farben-, Leder-, Linoleum-, Textil- und Schmiermittelindustrie und schließlich die Munitionserzeugung benötigten Fette in großer Menge, um überhaupt fabrizieren zu können.

Mit dem Aufhören der Einfuhr überseeischer Ölfrüchte fiel gleichzeitig ein wichtiges Futtermittel fort, nämlich die Ölkuchen, deren Einfuhr[1]) im Jahre 1913 8284916 dz im Werte von 121457000 M betrug. Auch dafür mußte Ersatz geschaffen werden.

Die wichtigste Maßnahme, welche ergriffen wurde um dem Ölmangel abzuhelfen, war die Förderung des Anbaus heimischer Ölfrüchte, die überaus gut gelang, sodaß im Jahre 1918 deren Anbaufläche auf 142012 ha gestiegen war, aber das genügte noch nicht; neben vermehrter Ölproduktion mußte erhöhte Sparsamkeit im Verbrauch und Erfassung aller bisher nicht ausgenutzten Ölreste und Ölquellen Platz greifen. Dazu gehört die Aufarbeitung der Abfallfette (vgl. S. 411 ff.), die Produkte lieferten, welche zu technischen Fetten weitgehende Verwendung fanden. Viele ölhaltige Samen, die gar nicht oder nur noch vereinzelt in bestimmten Gegenden auf Öl verarbeitet wurden, mußten unter diesen Umständen wieder herangezogen werden, so z. B. die Bucheckern, die früher bereits in weitgehendem Maße zur Ölgewinnung gedient hatten. Während des Krieges wurden die Bucheckern gesammelt und nutzbar gemacht. Auch das Öl der Kiefernsamen hat man zu gewinnen versucht. Eine gewisse Bedeutung hat aber während des Krieges die Ölgewinnung aus Obstkernen[2]) erlangt, die entweder durch Sammeln seitens der Kommunen oder bestimmter Verbände erfaßt wurden, oder die bei der Marmeladenfabrikation abfielen, welche infolge des Fettmangels stark an Umfang zunahm. Die aus allen diesen Produkten gewonnenen Obstkernöle kann man nach ihrer Herkunft in zwei Arten einteilen, nämlich ob sie aus Steinobstkernen (Kirschen, Pflaumen, Zwetschen, Mirabellen, Reineclauden, Aprikosen, Pfirsichen) stammen, oder aus Kernobstkernen (Trauben, Kürbis, Melonen, Zitronen, Apfelsinen, Äpfel, Birnen, Johannis- und Himbeeren, Quitten, Mahonien, Spargel, Tomaten u. a. m.).

Unter den Steinobstkernen sind die infolge der vorhandenen Mengen wichtigsten die Kirsch- und Pflaumen(Zwetschen)kerne. Dieselben bestehen aus einer harten Holzschale und einem inneren weichen Kern, der sog. Mandel. Diese ist der eigentliche Ölträger. Das Gewichtsverhältnis von Schale zu Mandel, der Ölgehalt der Mandel, bzw. der ganzen Kerne, ist nicht nur unter den einzelnen Steinobstsorten sehr verschieden, sondern er wechselt auch bei ein- und denselben Kernen je nach der Art (z. B. ob Süß- oder Sauerkirsche) dem Standort, dem Reifegrad und nach der Beschaffenheit der Kerne. Letztere ist von besonderem Einfluß auf die Qualität des Öles. Das Verhältnis von Schalenanteil und Mandelanteil, der Wasser- und Rohfettgehalt von beiden im Durchschnitt bei lufttrockenen Kernen (d. h. bei Kernen bis zu 15 Proz. Wassergehalt) ist aus Tabelle 43 zu ersehen.

---

1) Vgl. dieses Hdb., Bd. II, S. 615. — 2) Übrigens ist im Jahre 1918 auch in England zur Sammlung der Obstkerne aufgefordert worden.

Besonders auffallend ist in dieser Tabelle der Rohfettgehalt der Pfirsichkerne. Die außerordentlich ölreiche Mandel enthält 41,62 Proz. Öl, das sind aber nur 2,60 Proz. bezogen auf das Gewicht des ganzen Kernes, da das Gewichtsverhältnis von Schale zu Mandel äußerst ungünstig (92:8) ist. Die

Tabelle 43.

	Kirschkerne Proz.	Pflaumenkerne Proz.	Aprikosenkerne Proz.	Pfirsichkerne Proz.
a) Schale	80,68	84,05	79,23	92,17
b) Mandel	19,32	15,95	20,27	7,83
Wassergehalt:				
a) des Kerns	12,14	12,40	—	—
b) der Mandel	9,30	9,71	9,21	8,03
Rohfettgehalt (Ätherextrakt):				
a) der Mandel	36,76[1)]	35,18[2)]	44,97[3)]	41,64
b) des Kerns	6,77	5,73	9,63	2,60

Verarbeitung der Kerne geschah zu Anfang des Krieges auf folgende Weise: Die ganzen Kerne (Steine) wurden getrocknet, darauf gebrochen und geschroten und schließlich auf Walzenstühlen und Kollergängen gemahlen. Dieses aus Schale und Mandel bestehende Mehl wurde entweder extrahiert oder erwärmt und ausgepreßt. Die Ausbeuten betrugen:

Tabelle 44.

	Durch Warmpressen von Kirschkernen	Durch Warmpressen von Pflaumenkernen	Durch Extraktion von Kirsch- und Pflaumenkernen (gemischt)
Öl	2,97 Proz.	2,18 Proz.	4,64 Proz.
Rückstände	70,88 „	69,79 „	83,56 „

Durch Kaltpressen wurden auch bei einem Druck von 340 kg pro cm² nur äußerst geringe Ölmengen erhalten, aber auch beim Warmpressen bleibt die Ausbeute noch immer gering, wenn man bedenkt, daß ein Waggon = 100 dz = 10000 kg nur 297 bzw. 218 kg Öl ergibt. Aber auch die durch Extraktion erhaltene Ausbeute ist im Verhältnis zum Ölgehalt typischer Ölfrüchte, z. B. der Leinsaat[4)], die 36—40 Proz. Öl ergibt, noch sehr gering. Die holzigen Schalen bilden einen zu großen Ballast bei der Pressung. Sie halten das Öl beim Pressen zum größeren Teil zurück. Die Analyse der auf diese Weise durch Warmpressen gewonnenen Öle ergab folgende Kennzahlen:

1) Nach Ubbelohde, ds. Hdb. Bd. I, S. 17, bis 30 Proz. Öl. — 2) Nach Ubbelohde ds. Hdb. Bd. I, S. 17, bis 48 Proz. Öl; nach Hefter, Techn. d. Öle u. Fette, Bd. **1**, S. 8, 40—42 Proz. Öl; nach König, Chem. d. Nahrungs- u. Genußm., Berlin 1903, S. 618, 42,25 Proz. Öl; nach Dammer, Chem. Rev. 1915, **22**, 84, 31 bis 42 Proz. Öl. — 3) Nach Ubbelohde, ds. Hdb. Bd. I, S. 17, 40—45 Proz. Öl. — 4) Vgl. dieses Hdb. Bd. II, S. 371.

Tabelle 45.

	Kirschkernöl	Pflaumenkernöl
Farbe	tiefdunkelbraun	schmutziggelb
Verseifungszahl	190 196,5	188,0
Säurezahl	20,1 32,0	22,9
Jodzahl (nach Wijs)	104,4 124,5	105,3
Freie Fettsäure	10,1 Proz.	11,5 Proz.
Mittl. Mol.-Gewicht der Fettsäure	285	287
Unverseifbares Fett	0,86 Proz.	0,57 Proz.
Blausäure	Spuren vorhanden	nicht nachweisbar

Der Gehalt der Rohöle an freien Fettsäuren ist beträchtlich; außerdem setzen sie viel Schleim ab, der zum Teil von einer wachsartigen Masse stammt, welche sich an der Innenseite der Schale befindet. Bei einer Filtration ergaben 223 kg Kirschkernrohöl 55 kg nicht filtrierbaren Schlamm. Versuche, die Öle zu raffinieren und den ranzigen Geruch zu entfernen, ergaben keine befriedigenden Resultate. Durch die Schleimstoffe entstehen bei der Raffination und bei der darauf folgenden Behandlung meist Emulsionen, die nur mit großen Verlusten oder überhaupt nicht getrennt werden können. Auch Bleichmittel sind im allgemeinen wirkungslos. Die durch Extraktion gewonnenen Rohöle sind noch dunkler (bläulich grün) als die durch Pressen erhaltenen und enthalten noch mehr Schleimstoffe als diese. Einzig und allein die in den Kernölen fast stets enthaltenen Cyanverbindungen lassen sich leicht entfernen, sodaß Blausäure in den raffinierten Ölen nicht nachgewiesen werden konnte.

Die aus den Preßrückständen hergestellten Preßkuchen haben infolge ihres hohen Rohfasergehalts nur geringen Futterwert. So enthielten z. B. Kirschkernpreßkuchen in der Trockensubstanz:

Stickstoffsubstanz	9,87	Proz.
Fett	7,18	„
Asche	21,19	„
Rohfaser	51,89	„
Stickstofffreie Extraktstoffe	9,87	„
Organische Substanz	78,81	„

Fütterungsversuche ergaben, daß die Kuchen von den Tieren gern genommen wurden; nachteilige Wirkungen zeigten sich nicht. Die in den Kuchen in seltenen Fällen noch nachweisbare Menge von Blausäure ist so gering, daß sie einer Verfütterung nicht im Wege steht. Die Verdauungskoeffizienten derselben Kirchkernpreßkuchen waren folgende:

Stickstoffsubstanz	76,87	Proz.
Fett	94,47	„
Asche	73,05	„
Rohfaser	10,26	„
Stickstofffreie Extraktstoffe	—	„
Organische Substanz	23,38	„

Die Verdaulichkeit der organischen Substanz dieser Kuchen liegt erhebich niedriger, als bei irgend einem anderen Futtermittel, z. B. bei Stroh. Die Kuchen können zwar ohne Nachteil, aber auch ohne nennenswerten Nutzen für die betreffenden Tiere verfüttert werden.

Aus diesen verschiedenen Gründen sah man sich gezwungen, wenn die Ölgewinnung rationell gestaltet werden sollte, die Trennung der Schalen von den Mandeln vorzunehmen. Es gelang aber nicht, die Kerne maschinell so zu zerschlagen, daß die Mandel unverletzt blieb. Ein schließlich allgemein in Gebrauch genommenes Verfahren zur Aufbereitung der Kerne wurde von der Dresdner Ölmühle Th. Bienert in Dresden ausgearbeitet. Der Gang dieses Verfahrens ist folgender (vgl. Abb. 102):

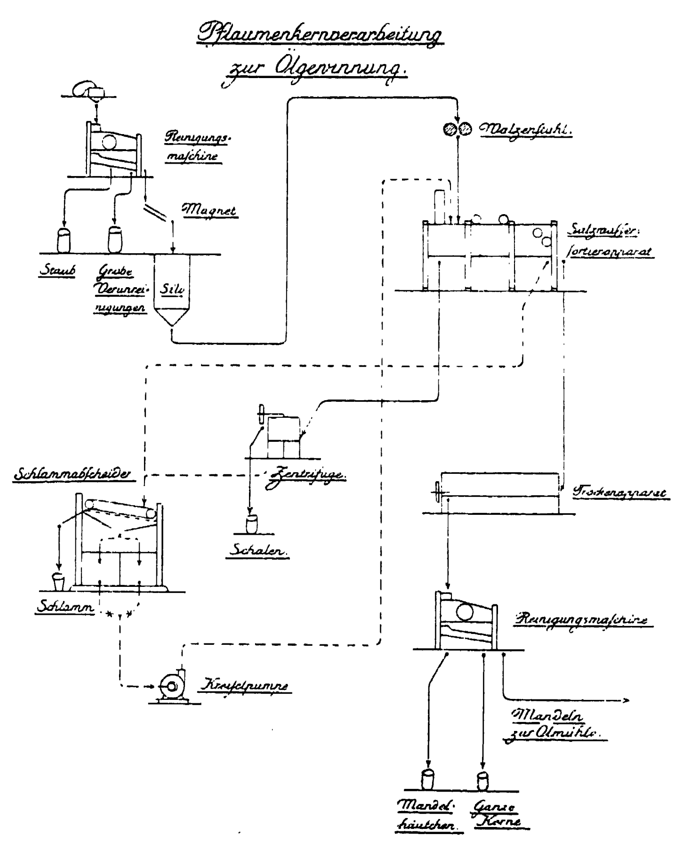
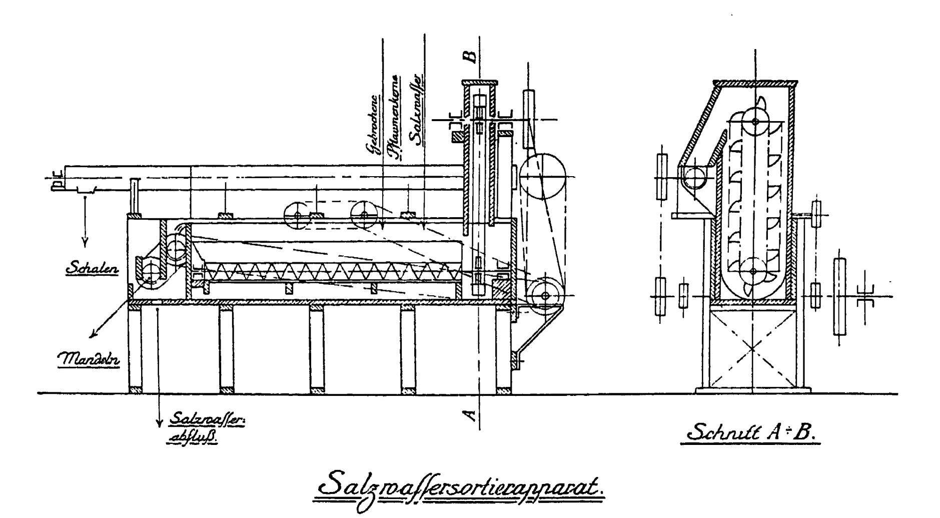


Abb. 102.

Zunächst werden die Kerne zur Entfernung des anhaftenden Fruchtfleisches in fließendem Wasser auf einer Zentrifuge gewaschen und darauf in einem Dampftrockner oberflächlich getrocknet. Bei sauberen, trockenen Kernen kann diese Manipulation fortgelassen werden. Die trockenen Kerne werden auf eine gewöhnliche Reinigungmaschine (Lagerhaus-Aspirateur) geschüttet, unter welcher sich ein Magnet befindet, wodurch dieselben von Staub, Eisenteilen und groben Beimengungen wie Holz, Kastanien u. a. m. befreit werden. Nötigenfalls erfolgt hier eine Trennung in Kerne verschiedener Größe. Die vorgereinigten Kerne gelangen nun auf einen Walzenstuhl auf welchem mittels grobgeriffelter Walzen die Steinschalen zerbrochen werden. Hierbei müssen die Walzen so eingestellt sein, daß möglichst wenig Mandeln

zerbrochen werden. Die zerbrochenen Kerne werden nun einem Salzwassersortierapparat zugeführt (vgl. Abb. 103).

Dieser besteht aus einem großen mit Salzwasser gefüllten Gefäß; das Salzwasser fließt an einem Ende ständig zu und am anderen Ende durch zwei Schneckengänge in einen durchlochten Trog und von da in ein Sammelgefäß ab. Die gebrochenen Kerne fallen in das Salzwasser und werden durch zwei rotierende Schlägerwerke mit diesem in innige Berührung gebracht; die spezifisch schwereren Schalen gehen unter und sammeln sich am Boden des Gefäßes an, von wo sie mit Hilfe einer Schnecke einem Elevator zugeführt werden, welcher sie aus dem Arbeitsgang entfernt, während die Mandeln an die Oberfläche steigen und von dort mit dem abfließenden Salzwasser durch die Querschnecken abbefördert werden. Dieser Sortierungsprozeß kann nötigenfalls wiederholt werden. Die aus dem Sortierapparat entfernten Schalen



Salzwassersortierapparat.

Abb. 103.

können noch der Zentrifuge zur Entfernung des anhaftenden Salzwassers zugeführt werden, um dann getrocknet und nötigenfalls zerkleinert zu werden. Die von den Schalen getrennten, noch feuchten Mandeln werden zunächst in einem rotierenden Dampftrockenapparat getrocknet. Darauf gelangen sie in die Reinigungsmaschine, in welcher durch Absieben und Wind die braunen Mandelhäutchen entfernt werden, die sich beim Trocknen von den Mandeln lösen. Die so gereinigten Mandeln werden der Ölmühle zur Verarbeitung zugeführt.

Das zur Beschickung des Sortierapparates benötigte Salzwasser wird durch Auflösen von Viehsalz in Wasser hergestellt; es muß bei der am meisten in Betracht kommenden Pflaumenkernsortierung ein spez. Gew. von 1,10—1,16 entprechend 13,3°—20,2° Bé haben. Aus einem Sammelbehälter wird das Salzwasser durch die Kreiselpumpe in den Sortierapparat gepumpt, von wo es auf den Schlammabscheider zurückfließt. In diesem wird der Schlamm durch ein feines Bronzedrahtgewebe zurückgehalten, während das Salzwasser dem Kreislauf von neuem zugeführt wird.

Eine absolute Trennung von Schale und Mandel ist bei einmaligem Durchgang durch die Abschwemmungsvorrichtung nicht möglich. Entweder läßt sich der Betrieb so regeln, daß die abgeschwemmten Mandeln nur wenig Schalenteile enthalten — dann befinden sich bei den Schalen verhältnismäßig viel Mandeln — oder aber man sondert möglichst reine Schalen ab mit wenig Mandeln, dann werden mit den Mandeln verhältnismäßig viel Schalenteile fortgeschwemmt. Letzteres ist praktischer und ökonomischer, da das Preßgut besseren Zusammenhalt durch die Schalen bekommt und außerdem aber die Arbeit beim Pressen erleichtert wird, auch ist der Ölverlust geringer, als wenn viel Mandeln mit den Schalen fortgeschwemmt werden. In einer Ölfabrik wurden die Mandeln mit einem Schalengehalt von 25,17 Proz. ausgepreßt, während der Mandelgehalt der fortgeschwemmten Schalen nur 1,42 Proz. betrug.

Ein dem Bienertschen ähnliches Verfahren ist von Alpers[1]) vorgeschlagen worden. Danach werden die aufgebrochenen Steine in eine Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung vom spez. Gew. 1,15 geworfen. In dieser sinken die Schalen zu Boden, während die oben schwimmenden Kerne abgeschöpft und getrocknet werden.

Die Aufbereitung der Kirschkerne gestaltet sich erheblich einfacher als die der Pflaumenkerne. Eine Trennung in dem Salzwassersortierapparat ist nicht möglich, da der Unterschied im spez. Gew. der Schalen und Mandeln der Kirschkerne nur ein sehr geringer ist. Infolgedessen unterwirft man die Kerne nur einer Reinigung von den Fruchtfleischresten, bricht sie darauf auf einem Walzenstuhl und führt sie über Drahtgaze Nr. 12 und Bleche mit 6 mm Rundlochung. Durch die Gaze wird der Staub und kleine Schalenteilchen entfernt, durch die Löcher der Bleche fällt ein mit Mandeln angereichertes Gemisch von diesen mit den Schalen, während auf den Blechen die groben Schalenstücke zurückbleiben. Das abgesiebte Gemisch von Schalen und Mandeln kann man mit Hülfe des sogenannten Wickenbandes trennen. Dieses ist ein breites, schräg gestelltes, über zwei drehbare Rollen gespanntes, endloses Gummiband, welches über die Rollen von der tieferen zur höheren Stelle läuft. Kurz unterhalb der höchsten Stelle läßt man nun das Gemisch aus einem Trichter auf das Band fallen, wodurch die rundlichen Mandeln auf demselben hinabrollen, während die nichtrollenden Schalenteile infolge der Aufwärtsbewegung des Gummibandes tangential über die höhere Rolle abbefördert werden. Außer dem Wickenband hat man noch Abrollapparate gebaut, die sowohl in fester als auch in schwingender Ausführung in Gebrauch sind. Das Prinzip dieser Apparate besteht darin, daß man das Gemisch von Mandeln und Schalen, über derart schräg gestellte Bretter führt, daß die rundlichen Mandeln darauf rollen und infolge der dadurch erzielten Geschwindigkeit beim Ablauf von der Schrägfläche in großem Bogen abspringen, während die Schalen nur rutschen und direkt am Ende der Schrägfläche fast senkrecht zu Boden fallen.

Die Ölausbeute, bezogen auf die Menge der angelieferten Kerne, kann wesentlich herabgesetzt werden durch einen hohen Gehalt an tauben, vertrockneten und unreifen Kernen. Waren die Kerne unreif, so enthalten sie meist einen sehr beträchtlichen Prozentsatz an tauben Kernen, oft mehr als 40 Proz. Ohne Einfluß auf den Ölgehalt der Mandeln bleibt es, ob die

1) Alpers, Chem.-Ztg. 1916, **40,** 645.

Kerne von frischen oder gekochten Früchten stammen. Die harte, dicke Holzschale schützt die Mandel. Nachteilig ist es nur, wenn die Früchte mit Zucker gekocht wurden und zwar einerseits, weil der den Kernen anhaftende Extrakt die Walzen beim Schroten verschmiert und andererseits weil der zuckerhaltige Obstsaft beim Erkalten in das Innere der Kerne gesaugt wird, da beim Kochen die Luft daraus verdrängt worden ist. Dadurch aber verunreinigt und verschleimt der zuckerhaltige Obstsaft das gewonnene Öl. Derartige Kerne sind für die Ölgewinnung unbrauchbar. Kerne aus gedörrten Früchten lassen sich im allgemeinen noch zur Ölgewinnung verwenden, ebenso Kerne aus gebrannten Früchten.

Die Aufarbeitung der Pfirsichkerne ist nicht lohnend, einerseits weil das in Deutschland anfallende Quantum zu gering ist, andererseits aber auch wegen des ungünstigen Gewichtsverhältnisses von Schale und Mandel (s. o.) und schließlich wegen der erschwerten Reinigung infolge der tiefen Rillen Außerdem ist gerade bei Pfirsichkernen der Prozentsatz an tauben Kernen ein auffallend hoher.

Die Verarbeitung der Steinobstkerne auf Öl kann sowohl durch Pressen als auch durch Extraktion erfolgen. Wie bei allen Ölfrüchten bleibt die Ausbeute an Öl, wenn es durch Auspressen gewonnen ist, hinter der durch Extraktion erhaltenen Menge erheblich zurück. Tabelle 46 zeigt die durchschnittlichen Ausbeuteergebnisse, der auf beide Arten gewonnenen Öle und Rückstände.

Tabelle 46.

Kernsorten	Schalen	Mandeln	Öl durch		Rückstände		
					bei der Pressung für		Extraktion
			Pressen	Extraktion	Nahrungszwecke	Viehfutter	
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Kirschkerne . .	83,75	16,25	3,58	4,60	9,79	2,74	je 9,33 Mandelschrot
Pflaumenkerne .	83,52	16,48	3,74	5,42	9,24	3,46	
Aprikosenkerne . .	82,63	17,37	6,93	7,50	9,24	—	nicht festgestellt
Pfirsischkerne . .	92,71	7,29	2,04		5,16	—	

Die Extraktionsöle haben den Nachteil, daß sie meistens für Genußzwecke unbrauchbar sind, infolgedessen ist stets der Aufarbeitung durch Pressen trotz der geringeren Ausbeute der Vorzug zu geben, wenn es sich um die Gewinnung hochwertiger, zu Speisezwecken verwendbarer Öle handelt.

Die aus den Mandeln gewonnenen Öle lassen sich im Gegensatz zu den aus den geschroteten Kernen hergestellten ohne Schwierigkeiten raffinieren und geben nach der Raffination und Dämpfung außerordentlich wohlschmekkende Speiseöle. Die Farbe der raffinierten Öle ist hell- bis goldgelb, durchsichtig und klar, die der rohen, besonders der extrahierten, erheblich dunkler. Die rohen Öle zeigen je nach ihrer Herkunft mehr oder weniger ausgeprägten Geruch und Geschmack nach Bittermandelwasser, der den raffinierten vollständig fehlt. Blausäure konnte jedoch auch in den rohen Ölen nur in

äußerst seltenen Fällen nachgewiesen werden. Den Obstkernölen haftet der Nachteil der geringen Halbarkeit an, sie werden leicht ranzig, auch die raffinierten Öle. Dagegen gaben Versuche die Öle zu härten ein günstiges Ergebnis. Sie liefern ein wohlschmeckendes Hartfett von absolut weißer Farbe und von gleicher Haltbarkeit, wie andere gehärtete Fette.

Tabelle 47.
Kirschkernöl (gepreßt).

	Unraffiniert		Raffiniert
	Trockentrennung	Salzwassertrennung	
Farbe	dunkelgelb	dunkler als vorher	gelb
Geruch u. Geschmack	deutlich nach Bittermandelwasser	desgleichen viel schwächer	einwandfrei milde
Säuregrad	16,4	14,4	1,0

Tabelle 48.
Pflaumenkernöl (gepreßt).

	Unraffiniert		Raffiniert
	geschlagen am 23. Januar 1917	geschlagen im November 1916	
Farbe	dunkelgelb	braungelb	hellgelb
Geruch und Geschmack . . .	deutlich nach Bittermandelwasser	wie vor	einwandfrei milde
Säuregrad	8,6	31,6	0,5

Tabelle 49.
Kirsch- und Pflaumenkernöl (gemischt extrahiert).

Unraffiniert		Raffiniert	
Wasser und bei 100° flüchtige Substanzen . . .	11,5 Proz.	Aussehen und Farbe . .	durchsichtig klar hellgelb
Asche	0,12 „	Geruch	milde
Schmutz	—	Geschmack	milde
Gesamtfett	88,4 „	Verseifungszahl	187
Verseifungszahl	169,5	Jodzahl	110
Säuregrad	25,30	Säuregrad	1,9
Jodzahl	110	Schmelzpunkt der Fettsäuren	22,9°
		Erstarrungspunkt der Fettsäuren	17,9°

Sie lassen sich gut zur Margarinefabrikaton verwenden.

Darvas[1]) gibt folgende Eigenschaften von Pflaumenkernöl an: Es hatte nach der Raffination goldgelbe Farbe, war durchsichtig, vollkommen geruch-

1) Darvas, Ztschr. d. allg. östr. Apotheker-Ver. 1916; d. pharm. Zentralh. 1917, **57**, 347; Ztschr. f. angew. Chem. 1917, **30**, II. 259; ref. Chem. Umsch. 1917, **24**, 118 u. 147.

los, von angenehmem, milden Geschmack und erstarrte bei etwa —17°. 5 ccm des Öles mit der gleichen Menge zur Hälfte mit Wasser verdünnter Salpetersäure geschüttelt, färbten sich rotbraun. Das Öl gab wie Sesamöl die Baudouinsche Reaktion (vgl. ds. Hdb. Bd II S. 47). Schüttelt man 10 ccm des Öles mit 5 ccm konzentrierter Salpetersäure in welcher vorher eine Spur Zucker gelöst wurde, so färbt es sich rot. Das spez. Gew. schwankte zwischen 0,9169 und 0,918, die Säurezahl betrug 1,8—2,1, die Jodzahl 97,5—100,6. Es ist als Speiseöl gut geeignet.

Alpers[1]) teilt folgende Ergebnisse seiner Untersuchungen über Obstkernöle mit: Kirsch- und Pflaumenkernöle enthalten geringe Mengen von Benzaldehyd und Benzoësäure (0,006—0,047 Proz. als Benzoësäure berechnet) und Spuren von Blausäure (bis zu 0,0065 Proz.) welche sich aber bereits beim Lagern oder Dämpfen des Öles verflüchtigt. Alpers fand folgende Kennzahlen für diese Öle:

Tabelle 50.

Kennzahlen von Kirsch- und Pflaumenkernöl.

		Spez. Gew.	Refraktion 25°	V.-Z.	J.-Z. (v. Hübl)
Kirschkernöl	gepreßt	0,9218—0,9272	74,7—77,3	192,1—197,8	111,6—122,6
	extrahiert	—	77,5	—	—
Pflaumenkernöl	gepreßt	0,9193—0,9213	65,1—66,7	188,1—198,5	103,6—121,1
	extrahiert	—	63,5—67,2	—	—

Die Preßkuchen sollen nach Alpers noch 9,16—21,29 Proz.[2]) Öl enthalten und ein wertvolles Beifutter für Schweine vorstellen. Befreit man sie völlig von den Steinschalen und entbittert sie durch Behandlung mit Wasserdampf, so können sie zu Back- uud Konditorwaren Verwendung finden. Kassner und Eckelmann[3]) erhielten durch Extraktion 42,9 Proz., aus den nicht entschälten Samen der Pflaumenkerne durch Pressung dagegen nur 24,5 Proz. Öl. Sie geben folgende Kennzahlen dafür an. Spez. Gew. bei 15° = 0,9165, $n_D(20°)$ = 1,4715, V.-Z. = 188,1, J.-Z. (v. Hübl) = 104, Säuregrad = 2,5, Säurezahl = 1,438.

Ausführliche Mitteilungen über Pflaumenkernöl macht Utz[4]). Danach wiegen 100 Stück gereinigte und getrocknete Kerne 63 g, die 10,5 g Mandeln ergaben und diese wieder 30,13 Proz. Öl von gelbem, klarem Aussehen mit angenehmem Geruch und Geschmack nach bitteren Mandeln. Die von Utz festgestellten Kennzahlen stimmen mit den oben angegebenen überein. Im Gegensatz zu Darvas fand Utz, daß das Pflaumenkernöl nicht die Baudouinsche Reaktion (mit Furfurollösung und Salzsäure spez. Gew. 1,19) gibt. Er konnte auch nicht die Spur einer Rotfärbung wahrnehmen, wie sie für Sesamöl charakteristisch ist. Der gegenteilige Befund von Darvas ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Pressung in einer Presse vorgenommen worden ist, in welcher vorher Sesamöl verarbeitet wurde. Die Soltsiensche Reaktion mit Zinnchlorür fiel gleichfalls negativ aus. Mit Belliers Reagenz färbte sich

1) Alpers, Ztschr. f. Nahrungs- u. Genußm. 1917, **34**, 433ff., ref. Chem. Umsch. 1918, **25**, 30. — 2) Diese Angabe von Alpers erscheint sehr unwahrscheinlich. — 3) Kassner u. Eckelmann, Arch. d. Pharm. **256**, 107, ref. Chem. Umsch. 1918, **25**, 91. — 4) Utz, Chem. Umsch. 1919, **26**, 49ff.

dagegen die ganze Flüssigkeitsmenge sehr schön und intensiv blauviolett. Die nach einiger Zeit abgeschiedene Säure war dunkelorange gefärbt. Nach längerer Zeit wies sowohl die obere Ölschicht, als auch die untere Säureschicht eine prächtig purpurrote Färbung auf. Biebers Reagenz ergab anfangs schwache gelbliche, später schöne Orangefärbung.

Die Pflaumen- und Kirschkernöle eignen sich vorzüglich zur Margarinefabrikation, wozu sie deshalb auch weitestgehend während des Krieges verwendet worden sind. Sie eignen sich aber auch zum Geschmeidigmachen, z. B. von Atmungssäcken und -schläuchen von Selbstrettern, und zum Elastischmachen von Lacken (Cellonlack).

Die Preßkuchen enthalten nach dreimaligem Pressen noch etwa 7 Proz. Fett, während durch Extraktion den aufbereiteten Obstkernen das Fett bis auf 0,5—1,5 Proz. entzogen werden kann. Der Futterwert der Preßkuchen, aus aufbereiteten Kernen ist gegenüber dem der Preßkuchen, die aus der Verarbeitung ganzer Kerne (mit Schale) stammen, ein ungleich höherer. Die Analyse der Trockensubstanz ergab:

Rohproteïn	22,74	Proz.
Fett	6,18	„
Asche	11,98	„
Stickstofffreie Extraktstoffe	28,16	„
Rohfaser	30,94	„

Die Verdauungskoeffizienten betrugen:

Rohproteïn	77,20	Proz.
Fett	100,—	„
Asche	94,91	„
Rohfaser	28,14	„
Stickstofffreie Extraktstoffe	72,43	„
Organische Substanz	61,14	„

Die Verdaulichkeit des Fettes ist demnach ausgezeichnet, die des Rohproteïns normal, ebenso die der organischen Substanz, die mit 61,14 Proz. trotz des hohen Rohfasergehalts der Zahl 66, welche im Durchschnitt für Rapskuchen ermittelt ist, schon recht nahe kommt. Die Kuchen werden von den Tieren gern gefressen und haben sich als brauchares Kraftfuttermittel erwiesen.

Durch geeignete Vorrichtungen lassen sich die Mandeln der Pflaumenkerne so rein gewinnen, daß sie als vollwertiger Ersatz für bittere und süße Mandeln gelten können, wenn man auf die Ölpressung verzichtet.

Die Schalen der Kerne lassen sich fein gemahlen zur Streckung von Geflügelfutter verwenden. Ihr Proteïngehalt schwankt zwischen 1,56 und 3,48 Proz., der Rohfasergehalt beträgt 66,55—69,47 Proz. Der Futterwert ist daher ein außerordentlich geringer. Besser lassen sich dagegen die Schalen zur Herstellung von Isoliermassen und vielleicht auch von Kohlenpulver als Absorptionsmittel verwenden.

Der Reichsausschuß für pflanzliche und tierische Fette und Öle faßt die Ergebnisse der während des Krieges mit den Steinobstkernen angestellten Versuche folgendermaßen zusammen: „Die Heranziehung der Steinobstkerne zur Ölgewinnung war eine Kriegsmaßnahme bedingt durch die Abdrosselung unserer Einfuhr an Ölen und Fetten. Sie hat sich als solche vollauf bewährt und zu ihrem Teil mit dazu beigetragen, die gleichmäßige Versorgung der Bevölkerung mit Fett in Gestalt von Margarine sicher zu stellen. Diese neue

heimische Ölquelle fließt jedoch zu spärlich; ihre Erschließung ist mit viel zu großen Mühen und Kosten verknüpft, als daß ihr noch für die Friedenswirtschaft eine Bedeutung zugesprochen werden könnte."

Die Anzahl der verschiedenen Sorten von Kernobstkernen, welche man zur Ölgewinnung heranzuziehen versucht hat, ist eine ungleich größere als die der Steinobstkerne. Die aus den Kernfrüchten gewonnenen Öle bezeichnet man auch vielfach als Trestersamenöle, da sie aus den Samen der von den Marmeladenfabriken, Weinkeltereien und dgl. abfallenden Trestern hergestellt werden. Die zur Verfügung stehenden Trestermengen sind naturgemäß sehr große. Wenn auch die Versuche, aus den Trestern, besonders aus den Traubentrestern Öl zu gewinnen sehr weit — bis in das 18. Jahrhundert — zurückreichen, so haben diese Versuche doch nie zu systematischer, großzügiger Aufarbeitung auf Öle geführt. Die Hauptbedeutung der Trester lag bisher immer in ihrer Verwendung als Futtermittel, was auch voraussichtlich weiterhin ihre natürliche und nutzbringendste Verwertung bleiben wird.

Die Menge, der bei der Weinkelterei abfallenden Traubentrester und der in den Marmeladen- und Fruchtkonservenfabriken abfallenden Obsttrester ist eine sehr beträchtliche. Der Kerngehalt dieser Trester ist aber außerordentlich verschieden; er ist abhängig von der Obstsorte, der Reife u. a. m. Auch der Ölgehalt der Kerne schwankt außerordentlich und ist ebenfalls abhängig von der Witterung, dem Reifegrad und der Sorte.

Die größte Bedeutung unter den Trestersamenölen kommt dem Traubenkernöl zu [1]). Wie verschieden die Ausbeute bei den Traubentrestern an Kernen und an Öl sein kann, zeigt Tab. 51. Die Kerne wurden nach verschiedenen Verfahren gewonnen.

Tabelle 51.

Kern- und Ölausbeute von Traubentrestern.

	Trester	Kerne	Kerne	Öl [2])
1.	58 kg	4,5 kg	7 Proz.	8,49 Proz.
2.	17 "	1,93 "	11,35 "	13,57 "
3.	—	—	4 "	2,77 "

Bei Trauben ist die Ausbeute an Kernen in manchen Jahren, die eine besonders ungünstige Blütezeit hatten, eine sehr geringe; außerdem spielt insofern auch die Traubensorte eine Rolle, als manche Reben die Neigung haben, unbefruchtet zu verblühen.

Die Verarbeitung der Traubentrester geschieht am besten auf folgende Weise: Zunächst werden die Trester, wie sie aus den Keltereien kommen, getrocknet, und zwar kann dieses auf verschiedene Weise auf Horden, in Trockentrommeln, oder auch auf Darren geschehen. Der Wassergehalt der feuchten Trester, der durchschnittlich etwa 70 Proz. beträgt, sinkt hierbei auf 10—12 Proz. für die Trockentrester. Die Temperatur zum Trocknen der Trester läßt man tunlichst nicht über 80°—90°, besser noch nicht über 70° steigen, da dann das wertvollste Futter erzielt wird. Bei weit über 70° liegenden Temperaturen werden die Eiweißstoffe in unverdauliche Form über-

1) Vgl. auch ds. Hdb. Bd. II, S. 220. — 2) Der prozentuale Ölgehalt ist bezogen auf die Kernausbeute = 100, nicht auf die Trester.

geführt und somit der Nährwert erheblich herabgesetzt; auch die Ölausbeute verringert sich bei hohen Temperaturen. Die Trennung der Kerne von den Traubentrestern geschieht am besten durch Windfegen sog. Trieurs [1]). Danach werden die Kerne auf Walzenstühlen oder Kreuzschlagmühlen möglichst fein vermahlen und sodann wird ihnen das Öl meistens durch Extraktion, seltener durch Pressen entzogen.

Ausführlich berichtet Uflerbäumer [2]) über das Traubenkernöl. Danach entspricht ein Faß Wein von 600—700 l Inhalt einer Traubenkernmenge von 30 kg, die wiederum mindestens 4 kg Öl liefert. Marre [3]) berechnet, daß bei einer Jahresproduktion von 28 Millionen Zentnern Trauben in vier weinbauenden französischen Departements, was ungefähr 1036000 Zentnern Kernen entspricht, bei einer mittleren Ölausbeute von 15 Proz. 155000 Zentner rohes Öl im Werte von 11655000 frs. (Wert vor dem Kriege) gewonnen werden können. Rabak [4]) schätzt die Ölmenge, die sich in Kalifornien gewinnen lassen würde, auf 348000 bis 464000 kg. Auch der Weinbau in Deutschland ist so bedeutend, daß bei einer Jahresproduktion von 1900000 hl Wein die aus den Kernen darstellbare Ölmenge sich auf 1080000 kg stellen würde.

Uflerbäumer beschreibt die Ölgewinnung folgendermaßen: Die Trester, d. h. die nach dem Keltern der Trauben zurückbleibenden Kerne mit den Stielen (Kämme und Schalen), setzen sich zusammen aus ungefähr 50—60 Proz. Traubenschalen, 25—30 Proz. Kämmen und Stielen und 15—20 Proz. Kernen, deren Summe 15—20 Proz. der Beeren ausmacht. Der Ölgehalt der Kerne schwankt beträchtlich; Marre [5]) gibt an 12—20 Proz., Hefter [6]) 15—18 Proz. bzw. 9—10 Proz., Vohl [7]) 16,99—19,02 Proz., Fuchs [8]) 17,49 Proz., Rabak [9]) 14,5 Proz. und Rothéa [10]) 10—20 Proz. Im allgemeinen kann man mit einem Schwanken des Ölgehalts von 8—20 Proz. rechnen. Weiße Trauben sollen ölreichere Kerne haben als blaue; zuckerreichere sind auch ölreicher. Der Ölgehalt nimmt mit der Reife zu, beim Lagern der Trauben aber auffallend ab.

Zur Gewinnung des Öles ist zunächst die Trennung der Kerne von den Trestermassen nötig. Dieses kann nach einem trockenen und einem nassen Verfahren geschehen. Bei ersterem läßt man die Trester an der Luft gut austrocknen und scheidet sie dann durch Werfen, Schlagen und Aussieben von den Stielen und Kämmen. Läßt man die Trester zu stark eintrocknen, so lassen sich die Kerne schwer von den Hülsen trennen. Das nasse Verfahren besteht in dem „Ausrädern", dem Handauslesen der Kerne aus den feuchten Trestern. Vor dem Ausrädern kann man die Kerne mit alkoholischen Flüssigkeiten behandeln (Bontouxsches Verfahren). Bei dem in Württemberg vielfach angewandten Verfahren von Lichtenberg werden gleich nach dem Keltern die Trester mit den Händen zerrieben und die ausgeschiedenen Kerne durch Absieben gereinigt. Die Aufarbeitung muß zur Verhütung von Schimmelbildung schnell gehen. Die abgesiebten Kerne müssen gut getrocknet werden, da man sonst statt des klaren Öles eine der dicken Weinhefe ähnliche Emulsion erhält. Die entweder an der Sonne oder auf luftigen Tennen gut getrockneten Ölkerne werden möglichst fein gemahlen, das Mehl darauf mit

1) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 408. — 2) Uflerbäumer, Chem. Umsch. 1916, **23**, 20. — 3) Marre, Seifens.-Ztg. 1912, **39**, 55. — 4) Rabak, Seifens-Ztg. 1914, **41**, 994. — 5) Marre, l. c. — 6) Hefter, Techn. d. Öle u. Fette, Bd. II, S. 540, bzw. Chem. Rev. 1915, **22**, 113. — 7) Vohl, vgl. Hefter, Techn. d. Öle u. Fette, Bd. II, S. 541, Fußnote. — 8) Fuchs, Chem. Zentralbl. 1911, I, 679. — 9) Rabak, l. c. — 10) Rothéa, Bull. Science Pharm. **26**, 105, ref. Chem Zentralbl. 1919, VI, 325.

10—12 Proz. Wasser vermischt und schwach erwärmt, worauf die erste Pressung erfolgt. Die Preßrückstände werden wiederum zermahlen und nochmals mit 20—25 Proz. Wasser vermischt, erwärmt und zum zweiten Mal gepreßt.

Die durchschnittliche Ölausbeute aus reinen, geruchlosen und gesiebten Kernen beträgt etwa 6 Proz., manchmal bis 10 Proz. Das durch Kaltpressen gewonnene Öl ist klar, von goldgelber Farbe, hat schwach alkoholischen Geruch und, wenn frische Kerne verarbeitet wurden, einen süßlichen, nußartigen Geschmack. Ältere Kerne liefern ein leicht bitter schmeckendes Öl von dunklerer Farbe. Das durch die zweite, heiße Pressung gewonnene Öl ist dunkelolivgrün und riecht unangenehm. Extrahiertes Traubenkernöl und Öle von Trestern, die durch Nachgärung, Brennen, langes Wässern und dgl. an Güte eingebüßt haben, sind von dunkelbrauner, schwarzgrüner Farbe, haben unangenehmen Geruch und salbenartige Konsistenz. Bei gewöhnlicher Temperatur sind dieselben fest. Die Kennzahlen derartiger Öle sind: Jodzahl 94,4, Erstarrungspunkt der Fettsäuren 35°, freie Fettsäuren 27,3 Proz., Fett 77,8 Proz., Wasser 3,6 Proz., Schmutz und Asche 18,6 Proz. Die Raffination eines solchen Öles ist aussichtslos, es läßt sich nur zur Seifenfabrikation verwenden, wenn man die Fettsäurespaltung vornimmt.

Der Futterwert der Rückstände derartiger Öle ist äußerst minimal, weil ihnen die Nährstoffe durch die Extraktion völlig entzogen worden sind.

Kalt gepreßtes Öl ist kältebeständig. Es erstarrt erst bei Temperaturen unter —10°, nach Hollandt sogar erst bei —15° bis 17°. Es löst sich bei 70° leicht in Eisessig; die Lösung trübt sich aber schon bei 66,5°. Nach Hefter ist es teilweise in 95 proz. Alkohol unlöslich, nach Marre[1]) in kaltem Alkohol unlöslich, jedoch vollkommen mischbar mit Petroläther. Seiner Jodzahl nach gehört es zu den trocknenden Ölen. In chemischer Beziehung steht es dem Rizinusöl sehr nahe. Das Öl ist ein vorzügliches Speiseöl, während des Krieges ist es von Margarinefabriken mit gutem Erfolg verarbeitet worden.

Die Preßkuchen bilden ein nahrhaftes, vom Vieh, besonders Schafen gern genommenes Futtermittel. Aus den im Herbst 1917 in Deutschland beschlagnahmten Trestern sollen 300 t Öl und 7000 t Futter gewonnen worden sein. Rothéa[2]) gibt folgende Kennzahlen für Traubenkernöl und Traubenkernkuchen an.

Tabelle 52.

Zusammensetzung von:

Traubenkernöl		Traubenkernen		Traubenkernkuchen	
Spez. Gew. (15°)	0,9261	Feuchtigkeit	11,74 Proz.	Feuchtigkeit	12,04 Proz.
Ölsäure	7,06 Proz.	Fett	9,36 „	Asche	1,22 „
Jodzahl	129	Fett in der Trokkensubstanz	10,60 „	Fett	6,66 „
V.-Z.	195,3			Stickstoffsubstanz	8,31 „
S.-Z.	13,9			hiervon in Wasser löslich	0,52 „
Unverseifbares	1,38			Rohfaser	35,80 „
Brechungsindex	1,4760			N-freie Extraktstoffe	35,97 „
Refraktometerzahl	+26°			Zucker	Spuren
				in H_2O lösl.	1,30 „
				Gerbsäure	Spuren

1) Marre, Chem. Rev. 1911, **18**, 281 — 2) Rothéa, l. c.

Bei dem in Vorhergehendem behandelten Traubenkernöl handelt es sich stets um das Öl aus den Kernen von *Vitis vinifera*. Man hat aber auch das Öl einer anderen Vitisart, welche bisher nur als Zierrebe angepflanzt wurde, zu verwenden versucht. Die dunklen Beeren sind kleiner und säurereicher; der Saft läßt sich jedoch sehr gut zu Gelees verwenden. Das Öl gehört zu den schwachtrocknenden Ölen. Kochs[1]) gibt folgende Kennzahlen für das Öl an:

Tabelle 53.
Kennzahlen des Samenöls des Zierweines (*Vitis spec.*)

Spez. Gew. (15°)	0,9338	Reichert-Meißl-Zahl	0,72
Säurezahl	6,74	Gesamtfettsäuren	275,31
Verseifungszahl	195	Ätherzahl	188,26
Jodzahl	140,21	Glyzeringehalt	10,29 Proz.

Glasplattenprobe: bei Zimmertemperatur in 11 Tagen eingetrocknet (schwach klebend).

Beal u. Beebe[2]) untersuchten das Samenöl des wilden Weines. Die Samen ergaben, mit Petroläther extrahiert 19,4 Proz. eines grünlichbraunen, scharfriechenden Öles von spez. Gew. 0,9425, der Verseifungszahl 184,8, Jodzahl 76,5 und der Acetylzahl 61,3. Von den Fettsäuren sind nur 5 Proz. fest, bestehend aus Stearin- und Palmitinsäure. Von flüssigen Fettsäuren wurden Öl-, Linol- und Rizinolsäure gefunden.

Nach Fachini u. Dorta[3]), bestehen die Früchte des wilden Weins aus 15,4 Proz. Stengeln und Keimen und 84,6 Proz. Beeren; die letzteren aus 10 Proz. Schalen, 64,8 Proz. Fruchtfleisch und 25,2 Proz. Kernen. Das Samenöl ist dunkel, gelblichgrün, trocknend, sein Geruch erinnnert an Nußöl; der Geschmack ist süß und angenehm. Die Kennzahlen sind: Verseifungszahl 189,4, Jodzahl 141,5, Unverseifbares 1,44 Proz. Das Fett aus den Schalen und dem Fruchtfleisch ist butterartig, olivgrün, der Geruch ist angenehm, der Geschmack zusammenziehend, die Verseifungszahl beträgt 192,8, Jodzahl 90,3, Unverseifbares 1,67 Proz.

Das Kürbiskernöl[4]) wird schon seit langen Zeiten, besonders in Steiermark in primitiven Ölmühlen hergestellt und als Speiseöl benutzt. Während des Krieges wurde es in Deutschland ebenfalls erzeugt, und zwar zum Teil aus einheimischen Kernen, die bei der Marmeladefabrikation abfielen, zum größeren Teil aber aus rumänischen und serbischen Kernen. Die Kerne bestehen je nach ihrer Herkunft zu 23,6—32,8 Proz. aus den Schalen und zu 67,2—74,8 Proz. aus Mandeln. Letztere enthalten 46,96—50,34 Proz. lufttrockenen Ätherextrakt. Im Großbetriebe betrug die durch Pressen der ungeschälten Kerne erhaltene Ausbeute 16,95—30,5 Proz. Öl und 68,3—79,22 Proz Ölkuchen. Kaltgepreßtes Öl ist direkt ohne Raffination als Speiseöl verwendbar, während warmgepreßtes Öl fast grünschwarz aussieht und in rohem Zustande zu Genußzwecken unbrauchbar ist. Raffiniert gibt es ein Speiseöl von goldgelber Farbe, das während des Krieges zur Margarinefabrikation mit guten Resultaten verwendet worden ist.

Die Preßrückstände sind ein wertvolles Futtermittel. Ihre Zusammensetzung zeigt Tabelle 54.

1) Kochs, Ber. der Gärtnerlehranstalt Berlin-Dahlem 1916/17. — 2) Beal u. Beebe, Journ. ind. eng. chem. 1915, **7**, 1054, ref. Chem. Zentralbl. 1916, I, 477; Chem. Umsch. 1916, **23**, 49. — 3) Fachini u. Dorta, Chem. Zentralbl. 1917, II, 394, Chem. Umsch. 1917, **24**, 159. — 4) Vgl. ds. Hdb. Bd. II, S. 191.

Tabelle 54.
Zusammensetzung von Kürbiskernkuchenmehl.

	von heimischen Kernen				von in- und ausländischen Kernen gemischt
	Im Laboratorium gemahlen		zweimal gepreßt		
	im Mittel				
	lufttr. Proz.	in der Tr.-S. Proz.	lufttr. Proz.	in der Tr.-S. Proz.	Proz.
Wasser	7,56	—	8,55	—	7,48
Rohproteïn	23,89	28,85	28,73	31,42	44,56 = 7,13 Proz. Stickstoff
N-freie Extraktstoffe	28,79	31,15	9,94	10,87	5,90
Ätherextrakt (Rohfett)	7,14	7,72	10,48	11,46	6,36
Rohfaser	28,65	30,99	37,14	40,61	28,26
Asche	3,97	4,29	5,16	5,64	7,44
Futterwerteinheiten	65,53		57,91		—
Stärkewert (nach Kellner)	68,54		66,26		—

	Nach Hefter		Nach O. Kellner[1]	
	Proz.	davon verdaulich Proz.	Proz.	davon verdaulich Proz.
Wasser	9,5	—	9,9	—
Rohproteïn	31,6	90	3,1	90
N-freie Extraktstoffe	11,8	85	11,5	88
Atherextrakt (Rohfett)	22,7	96	22,7	95
Rohfaser	14,1	45	14,7	45,4
Asche	5,8	—	6,2	—
Stärkewert	—		94,0	

Die höheren Zahlen der Analysen von Hefter und Kellner rühren wahrscheinlich daher, daß diese schalenfreies, wenig entfettetes Material untersucht haben, was auch aus dem geringen Rohfasergehalt und dem hohen Ätherextrakt hervorgeht.

Ahnlich wie die Kürbiskerne und deren Preßrückstände sind die Melonenkerne und Melonenkernkuchen[2]) zusammengesetzt. Der Kern besteht nach Rothéa[3]) zu 57 Proz. aus Schale und zu 43 Proz. aus Mandel. Letztere enthält 5,64 Proz. Wasser und 51,87 Proz. lufttrockenen Ätherextrakt.

Einen sehr hohen Ölgehalt haben die Zitronen-[4]) und Apfelsinenkerne[5]); leider ist das Sammeln derselben sehr erschwert. Die größten Mengen fallen wiederum bei der Marmeladenfabrikation ab. In Autoklaven völlig weichgekochte Kerne sind zur Ölgewinnung unbrauchbar. Der Mandelanteil beträgt bei Zitronenkernen 70,59 Proz., bei Apfelsinenkernen 50 Proz. Nach Serger[6]) enthalten letztere bis zu 20 Proz. fettes Öl. Durch Extrak-

1) O. Kellner, Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere. — 2) Vgl. dieses Hdb. Bd. II, S. 187. — 3) Rothéa, l. c. — 4) Vgl. dieses Hdb. Bd. II, S. 281. — 5) Vgl. dieses Hdb. Bd. II, S. 282. — 6) Serger, Chem. Ztg. 1917, **41**, 518.

tion lassen sich aus beiden Kernsorten 28,74 Proz. Öl gewinnen. Die Zusammensetzung beider Kernsorten zeigt Tabelle 55.

Tabelle 55.

Zusammensetzung der Apfelsinen- und Zitronenkerne.

	Wasser Proz.	Rohproteïn Proz.	Rohfett Proz.	N-freie Extraktstoffe Proz.	Rohfaser Proz.	Asche Proz.
Apfelsinenkerne .	6,82	13,72	33,37	31,22	11,30	3,57
Zitronenkerne . .	8,23	18,25	34,30	22,21	14,35	2,66

Das aus Zitronenkernen durch Pressen gewonnene Öl zeigt folgende Zusammensetzung:

Gehalt an Fettsäuren	4,5 Proz.
Gehalt an verseifbarem Fett	0,8 ,,
Verseifungszahl	193,5
Jodzahl	111,6

Die dunkle Farbe und der außerordentlich bittere Geschmack lassen sich durch Raffination vollständig beseitigen. Die Kennzahlen dieses Öles sind in Tabelle 56 zusammengestellt.

Tabelle 56.

Kennzahlen des Zitronenkernöles (raff.).

	Im Gesundheitsamt ermittelte Kennzahlen	Kennzahlen nach der Literatur
Spezifisches Gewicht bei 15°	0,9226	0,9208
Brechungsindex bei 25°	1,4717	—
Jodzahl	108,9	100,3—109,2
Verseifungszahl	194	188,4—193,7
Schmelzpunkt der Fettsäuren	35°	—
Erstarrungspunkt der Fettsäuren . . .	28,5°	—
Säuregrad	0,6	—
Unverseifbares	—	0,14 Proz.

Das Öl weist somit ganz ähnliche Kennzahlen wie reines Baumwollsamenöl auf. Die Apfelsinenkerne bestehen zu 28,94 Proz. aus Schalen und zu 71,02 Proz. aus Mandeln. Letztere enthalten 24,50 Proz. Wasser und 54,38 Proz. Fett, bzw. 38,64 Proz. auf den ganzen Kern berechnet. Das daraus erhaltene Fett hat ölige Konsistenz ist von goldgelber Farbe, klar und durchsichtig und von charakteristischem, angenehmem Geruch. Das Apfelsinenkernöl ähnelt dem Zitronenkernöl sehr. Seine Säurezahl beträgt 38, Verseifungszahl 190, Jodzahl 104, die Dichte 0,923, Erstarrungspunkt der Fettsäuren 35°. Die Öle eignen sich zur Herstellung von Margarine.

Die Zitronenkernpreßkuchen zeigten folgende Zusammensetzung bei vier verschiedenen Analysen:

Tabelle 57.

Zusammensetzung der Zitronenkernpreßkuchen.

Analyse	1	2	3	4
Trockensubstanz	—	—	—	91,13 Proz.
Wasser	5,63 Proz.	8,45 Proz.	7,70 Proz.	—
Proteïn	24,0 „	23,23 „	22,07 „ [1]	23,69 „ [2]
Fett (Ätherextrakt)	10,95 „	11,27 „	10,78 „	9,33 „
Asche	4,13 „	4,15 „	4,40 „	5,44 „
Rohfaser	27,49 „	24,80 „	27,14 „	22,24 „
N-freie Extraktstoffe (Kohlenhydrate)	27,80 „	27,74 „	27,91 „	39,18 „

Die Kuchen würden demnach ein wertvolles Futtermaterial sein, wenn es gelänge, sie zu entbittern. Der bittere Geschmack ist aber den Tieren derart zuwider, daß sie dieselben nicht einmal in Mischung mit Melasse annehmen. Die Entbitterung gelingt durch Erhitzen von einem Teil Preßkuchen mit 2,8 Teilen einer 0,75 proz. Ätznatronlösung unter Druck und Trocknen des Materials bei 100°.

Während des Krieges hat man auch Öl aus Apfel-, Birnen-, Johannis- und Himbeerkernen zu gewinnen versucht. Bei den Apfel- und Birnenkernen gerät die, diese umgebende gummiartige Masse mit ins Öl und verschmiert es derart, daß es selbst durch nachfolgende Raffination nicht mehr gereinigt werden kann. Himbeerkerne weisen einen Rohfettgehalt von etwa 12 bis 13,5 Proz. auf, Johannisbeerkerne sogar bis 20 Proz. Alpers[3]) teilt mit, daß die Preßrückstände von der Johannisbeersaftbereitung sich durch Trocknen und Sieben in Kerne und Schalen trennen lassen. Rothéa[4]) gibt für Johannisbeerkerne einen Gehalt an Feuchtigkeit von 8,4 Proz., an Fett von 21,34 Proz., bzw. von 23,29 Proz. in der Trockensubstanz an. Alpers teilt über das warm gepreßte Öl mit, daß es von rotbrauner Farbe und so scharfem Geschmack sei, daß es für Speisezwecke unbrauchbar ist. Die Kennzahlen des Öles der roten Johannisbeere zeigt Tabelle 58.

Tabelle 58.

Kennzahlen des roten Johannisbeerenkernöls[5]).

Spez. Gew. (15°)	0,9288	0,9238
Erstarrungspunkt	—20°	—
Refraktionszahl (25°)	78,1	—
Verseifungszahl	194,5	191
Reichert-Meißl-Zahl	0,55	—
Polenske-Zahl	0,5	—
Jodzahl (v. Hübl)	159,8	162,5
Hehnerzahl	95,6	—
Säurezahl	12,9	68,6
Ölsäure	—	34,32 Proz.
Unverseifbares	—	1,84 „
Brechungsindex	—	1,470 „

1) 19,96 Proz. Reinproteïn. — 2) Darunter 1,69 Proz. Reineiweiß. — 3) Alpers, Ztschr. f. Nahrungs- u. Genußm. **32**, 499, ref. Chem. Umsch. 1917, **24**, 9. — 4) Rothea, l. c. — 5) Spalte 1 nach Alpers, Ztschr. f. Nahrungs- u. Genußmittel **32**, 499; Spalte 2 nach Rothéa l. c.

Die Kennzahlen des Öles aus den Kernen der schwarzen Johannisbeere zeigt Tabelle 59.

Tabelle 59.

Kennzahlen des schwarzen Johannisbeerenkernöles.

Ausbeute, berechnet auf Trockensubstanz	24,53 Proz.	Jodzahl	144,23
Spez. Gewicht bei 15°	0,9381	Reichert-Meißl-Zahl	1,10
Säurezahl	8,27	Gesamt-Fettsäuren	257,57
Verseifungszahl	207,8	Ätherzahl	125,06
		Glyzeringehalt	6,84
		Glasplattenprobe: eingetrocknet in 9 Tagen bei Zimmertemperatur (noch schwach klebend).	

Das Johannisbeerkernöl gehört zu den schwachtrocknenden Ölen; Alpers teilt mit, daß es bereits in 4 Tagen eintrocknet. Die zur Verfügung stehende Menge, sowohl von Himbeerkernen, als auch von Johannisbeerkernen ist zu gering, um eine Verarbeitung auf Öl lohnend zu gestalten. Die Preßkuchen aus den Johanisbeerkernen lassen sich als Futtermittel verwenden, sie zeigen folgende Zusammensetzung:

Tabelle 60.

Die Zusammensetzung der Johannisbeerkernkuchen[1]).

Feuchtigkeit	9,20 Proz.	Rohfaser	17,92 Proz.
Asche	3,82 „	N-freie Extraktstoffe	41,26 „
Fett	13,40 „	Zucker	Spuren
Stickstoffsubstanz	14,40 „	in H_2O lösliche Bestandteile	7,60 „
hiervon in H_2O lösl.	1,84 „	Gerbsäure	Spuren

Das Öl der Samen von *Cydonia vulgaris,* der gemeinen Quitte[2]) wurde bereits 1899 von Herrmann[3]) untersucht. Dieser fand 15 Proz. fettes Öl mit folgenden Kennzahlen: spez. Gew. (15°) 0,922, Verseifungszahl 181,75, Jodzahl 113, Reichert-Meißl-Zahl 0,5. Es gehört zu den nichttrocknenden Ölen. Die Samen von *Cydonia japonica,* der japanischen Quitte, die etwa 17,8 Proz. fettes Öl enthalten, verschleimen in Wasser weniger stark, wie die von *C. vulgaris,* deren Epidermis gleich den Samen von *Linum usitatissimum, Plantago psyllium* u. a. besonders stark Schleim absondernd ist. Die Kennzahlen des Öles von *C. japonica,* zeigt Tabelle 61.

Tabelle 61.

Kennzahlen des japanischen Quittensamenöls.

Ausbeute berechnet auf Trockensubstanz	17,80 Proz.	Reichert-Meißl-Zahl	0,4
Spez. Gew. bei 15°	0,9285	Gesamt-Fettsäuren	275,02
Säurezahl	3,11	Ätherzahl	192,03
Verseifungszahl	195,19	Glyzeringehalt	10,58
Jodzahl	110,69	Glasplattenprobe: bei Zimmertemperatuo in 20 Tagen noch nicht eingetrocknetr.	

1) Rothéa, l. c. — 2) Vgl. dieses Hdb. Bd. II, S. 117. — 3) Herrmann, Arch. d. Pharm. 1899, 237.

Zur Obstverwertung brauchbar ist der Saft und das Fruchtfleisch der Mahonienbeeren *(Berberis aquifolium)*. Die Samen enthalten 15 bis 20 Proz. eines fetten Öles, dessen Kennzahlen Tabelle 62 zeigt.

Tabelle 62.

Kennzahlen des Mahonienbeerenkernöls.

Ausbeute, berechnet auf Trockensubstanz	15,63 Proz.	Reichert-Meißl-Zahl	0,27
Spez. Gew. bei 15°	0,9335	Gesamt-Fettsäuren	269,53
Säurezahl	5,18	Ätherzahl	147,15
Verseifungszahl	199	Glyzeringehalt	8,04
Jodzahl	149,88	Glasplattenprobe: eingetrocknet in 9 Tagen bei Zimmertemperatur (noch schwach klebend).	

Erdbeersamen enthalten 16,3 Proz. und Stachelbeerkerne 19,8 Proz. fettes Öl, Hagebuttenkerne dagegen nur 8,46 Proz. Öl von hellroter Farbe und schwach aromatischem Geruch. Die Kennzahlen des letzteren sind: Spez. Gew. (20°) 0,907, Refraktionszahl (25°) 46,9, Säurezahl 1,8, Verseifungszahl 191,1, Jodzahl 169,3, Gehalt an Unverseifbarem 2,2 Proz.

Die Beeren des roten Holunders[1]), (auch Hirsch-, Berg- oder Traubenholunder genannt) *Sambucus racemosa*, liefern ein fettes Öl in beträchtlichen Mengen. Auf die frischen Beeren bezogen, beträgt der Ölgehalt von Fruchtfleisch und Kernen etwa 5 Proz., der der Kerne allein dagegen 26,3 Proz. Kocht man die Beeren mit Wasser aus, so bildet sich auf der Oberfläche eine Schicht von Öl aus dem Fruchtfleisch. Dieses ist dunkelgelb, erstarrt bei Zimmertemperatur und ist bei —9° vollkommen fest; es zeigt folgende Kennzahlen[2]): Spez. Gew. (15°) 0,9205, $n_D 20°$ 1,477, Säurezahl 88,6, Verseifungszahl 196,3, Unverseifbares 0,93 Proz. Preßt man die Fruchtfleischstücke von den Samen ab, trocknet, pulvert und zieht sie mit Äther aus, so erhält man 24 Proz., nach Zellner[3]) sogar 27,4 Proz. eines geruchlosen, hellgelben, fetten Öles von mildem Geschmack. Die Kennzahlen dieses Öles zeigt Tabelle 63.

Tabelle 63.

Kennzahlen des roten Holunderbeerenkernöls[4]).

Spez Gew. (15°)	0,9215	—
Erstarrungspunkt	—13°	—
$n_D 25°$	1,4710	—
$n_D 40°$	1,4655	—
Säurezahl	192,6	29,24
Jodzahl	117,0	177,4
Unverseifbares	0,65 Proz.	—
Feste Fettsäuren	22,0 „	—
Flüssige Fettsäuren	74,0 „	—
Verseifungszahl	—	188,5

Nach Mitteilung des „Kriegsausschusses für Fette und Öle" soll das Öl gesundheitsschädlich sein und beim Genuß Erbrechen hervorrufen; Matthes

1) Vgl. dieses Hdb. Bd. II, S. 1. — 2) Zellner, Chem. Zentralbl. 1918, II, 376. — 3) Zellner, l. c. — 4) Spalte 1 nach Matthes und Rossie, Arch. d. Pharm. **256**, 289, ref. Chem. Umsch. 1618, **25**, 140. Spalte 2, vgl. „Obstkernöle" von Dr. R. Prasch, Berlin, 1919, S. 87.

und Rossié konnten dagegen keine schädigenden Wirkungen feststellen. Das Öl aus dem Fruchtfleisch soll überhaupt keine schädigenden Stoffe enthalten, sodaß die Früchte sich gut zur Marmeladefabrikation eignen.

Die Preßrückstände der roten Holunderbeeren riefen beim Verfüttern Erbrechen hervor, sie sind ebensowenig wie die Preßrückstände der Samen als Futtermittel geeignet. Letztere zeigen erst nach der Extraktion mit Äther keine schädigenden Wirkungen mehr.

In großen Mengen werden in den Konservenfabriken Tomaten verarbeitet. In der italienischen Provinz Parma sollen aus der durchschnittlichen Jahresernte von 84000 t Tomaten etwa 600 t Öl gewonnen werden. Die Samen machen etwa 12 Proz. vom Gewicht der ganzen Frucht aus und enthalten in getrocknetem Zustand etwa 7,2 Proz. Wasser und 17,3 Proz., nach anderen Angaben sogar 20—24 Proz. eines fetten Öles. Rothéa[1]) gibt folgende Kennzahlen für Tomatenkernöl an:

Tabelle 64.
Kennzahlen des Tomatenkernöls[2])

	I	II	III
Spez. Gew.	0,9216	0,9220	0,9215
Ölsäure	3,47 Proz.	15 Proz.	10 Proz.
Jodzahl	115	114	104,8
Verseifungszahl	195,4	194,2	202,6
Unverseifbares	2,60 Proz.	2,60 Proz.	Spuren
Säurezahl	6,9	30	—
Brechungsindex	1,4745	1,4742	—
Refraktometer-Zahl	+ 24°	+ 23°	+ 21°

Da die Tomatenkerne in den Konservenfabriken meistens nicht von den Früchten getrennt, sondern diese ganz verarbeitet werden, und da außerdem die Mengen der an anderen Stellen abfallenden Kerne zu gering und ihre Erfassung zu schwierig ist, so hat das Tomatenkernöl keine Aussicht, irgend eine Rolle als Speiseöl oder als technisches Öl zu spielen.

Die Früchte des Spargels, *Asparagus officinalis L.*[3]) enthalten in ihren Samenkernen nach Peters[4]) 15,3 Proz. eines trocknenden Öles. Die Kennzahlen dieses Öles zeigt Tabelle 65.

Tabelle 65.
Kennzahlen des Spargelsamenöls.

Farbe	rötlichgelb		Gesamt-Fettsäuren	282,13
Spez. Gew. bei 15°	0,9284		Ätherzahl	183,81
Säurezahl	6,68		Glyzeringehalt	10,04
Verseifungszahl	190,49	(194)	Glasplattenprobe: eingetrocknet bei Zimmertemperatur in 13 Tagen	
Jodzahl	131,36	(137)		

Eine Gewinnung dieses Öles scheint bisher im großen noch nicht vorgenommen zu sein, wahrscheinlich weil die Ausbeute zu gering ist; auch sollen sich die Kerne sehr schwer von den Schalen und dem Fruchtfleisch trennen lassen. Die geschroteten Samen sollen einen hohen Futterwert besitzen.

1) Rothéa, l. c. — 2) Öl I wurde durch Pressen der gebrochenen Kerne gewonnen, war von tief rötlichbrauner Farbe und angenehmem Geschmack. II wurde aus Tomatenkernmehl gepreßt, III wurde durch Extraktion gewonnen, war bräunlichschwarz und von unangenehmem Geruch. — 3) Vgl. dieses Hdb. Bd. II, S. 433. — 4) Peters, Arch. d. Pharm. 1902, 240.

Wie aus Vorhergehendem hervorgeht, sind alle Obstkernöle, sowohl die von Steinobst, als auch die von Kernobst, teils wegen des schwierigen Sammelns, teils wegen des geringen Ölgehalts nicht dazu berufen die Zufuhr überseeischer Öle zu ersetzen. Doch aber haben sie während des Krieges dazu beigetragen, in Deutschland dem Fettmangel abzuhelfen. Die Mengen der während des Krieges aus diesen Samen hergestellten Öle, waren ganz beträchtliche; so ergab die Obstskernsammlung des Jahres 1916 folgende Kernmenge:

2220802	kg	Pflaumenkerne
290946	„	Kirschkerne
8336	„	Aprikosenkerne
288	„	Kürbiskerne
2520372	kg,	

daraus wurden 723000 kg Öl gewonnen.

Eine ganz besondere Bedeutung haben während des Krieges die Keimöle unserer heimischen Getreidesorten erlangt. Ein Getreidekorn besteht in der Hauptache aus drei Teilen, und zwar 1. aus der Schale, die bei der Vermahlung die Kleie bildet, 2. aus dem Mehlkörper, dessen eigentliche Bestimmung die Ernährung der jungen Pflanze ist, der uns aber den Grundstoff für die Brotbereitung liefert, nämlich das Mehl und 3. aus dem Keim, welcher die junge Pflanze bildet und bei Hinzutritt von Wärme und Feuchtigkeit sowohl die Wurzel- als auch die Blattbildung einleitet. Der Kern besteht aus zwei Teilen, dem eigentlichen Embryo, der sich später in das Knöspchen (Plumula) und das Würzelchen (Radicula) umwandelt und aus dem Schildchen (Scutellum). Letzeres dient zur ersten Versorgung der jungen Pflanze und weiterhin zum Auflösen des Stärkekörpers und Überführung in den Embryo. Wie bei den reinen Ölsamen hat der ganze Keim einen besonders hohen Gehalt an Fett und Eiweiß. (Lindner[1]) bestreitet das.) Der Keim ähnelt in der Zusammensetzung dem Hühnerei. Form und Lage des Keimes ist bei den einzelnen Getreidearten sehr verschieden. Überall besteht aber die Trennung in Embryo und Schildchen, was leider dazu führt, daß bei der Entfernung des Keimes das stärker anhaftende Schildchen zurückbleibt und nur der Embryo gewonnen wird, welcher etwa die Hälfte des Gesamtkeimes ausmacht.

Über die Zusammensetzung des Keimes werden recht verschiedene Angaben gemacht, die bedingt durch Verunreinigung der Proben und durch verschiedenen Feuchtigkeitsgehalt sind. Es bestehen natürlich auch Schwankungen je nach der Sorte des Getreides. Im allgemeinen kann man nach den bis jetzt ausgeführten Vollanalysen für einen reinen Keim, der nach der Gewinnung künstlich getrocknet ist, rund folgende Zusammensetzung annehmen:

Tabelle 66.
Zusammensetzung der Getreidekeime.

	Roggen Proz.	Weizen Proz.	Gerste Proz.	Mais Proz.
Wasser	8	8	8	8
Fett	11	10	12	30
Eiweiß	38	33	36	14
Salze	5	5	6	7
Rohfaser	4	3	7	5
Kohlenhydrate	34	41	31	36

1) Lindner, Chem. Umsch. 1918, **25**, 128.

Der Keim des Brotgetreides zeichnet sich nach diesen Zahlen hauptsächlich durch den hohen Eiweißgehalt, der Keim des Mais durch den hohen Fettgehalt aus. Bezeichnend ist auch das Vorhandensein von Salzen, insbesondere von phosphorsaurem Kalk, die für den Aufbau der jungen Pflanzen notwendig sind. Es findet sich dann ein hoher Gehalt an Zucker, etwa 8—15 Proz., wodurch sich der süße Geschmack des Keimes erklärt. Besonders charakteristisch sind die vorhandenen Fermente, die hauptsächlich zur Auflösung der Stärke bestimmt sind und wichtige Lebensfunktionen besitzen. Im ganzen hat man so sehr hohe Nährstoffgehalte, die den Getreidekeim als ein Nahrungsmittel ersten Ranges erkennen lassen, um so mehr, als auch die angestellten Versuche eine gute Verdaulichkeit ergeben haben.

Leider hat der Getreidekeim einen etwas bitteren, eigenartigen Geschmack, der sich bei längerer Aufbewahrung noch bedeutend verschlechtert. Solange der Keim von der Frucht- und Samenschale umschlossen ist, verändert er sich wenig, sobald er aber freigelegt wird, treten namentlich bei Wärme und Feuchtigkeit, Bildung von Fettsäure und Zersetzung des Eiweißes ein, die Geruch und Geschmack immer mehr herabsetzen. Während frische Keime nur 5 Proz. Ölsäure enthalten, haben ältere und verdorbene Keime bis zu 50 Proz. Ein derartiger Keim kann sogar gesundheitsschädliche Eigenschaften annehmen.

Vom ganzen Korn beträgt das Gewicht des Keimes bei Mais rund 10 Proz., bei den übrigen Getreidearten etwa 3 Proz. Leider ist aber die technische Gewinnnng eines reinen Keimes in diesem Verhältnis noch nicht durchgeführt. Praktisch hat man zuerst die Maisentkeimung in Amerika und Österreich angewendet, In Deutschland wurde im Jahre 1915 auf Vorschlag des Geh.-Reg.-Rats Prof. Dr. Backhaus durch das Kriegsministerium zuerst in größerem Maßstabe die Entkeimung des Mais vorgenommen, um auf diese Weise Öl zu gewinnen. Durch sorgfältiges Schroten und Absichten erzielte man 12—15 Proz. Keime mit einem Fettgehalt von durchschnittlich kaum 15 Proz. Der gewonnene Keim hatte einen hohen Feuchtigkeitsgehalt, sodaß er zum Verderben neigte, und namentlich einen hohen Gehalt an Holzfaser (etwa 10 Proz.), wodurch die Verwertung der Rückstände zur menschlichen Ernährung benachteiligt wurde. In Ungarn hat man durch besondere Maismühlen die Entkeimung vervollkommnet und erzielt Keime mit 25 Proz. Fett, von niederem Holzfaser- und hohem Eiweißgehalt. Durch Sortierung des Mais, getrennte Verarbeitung jeder einzelnen Sorte, durch Dämpfen oder Netzen, mindestens fünffache Passage über Walzen mit entsprechenden Riffelungen und durch Absichten ist es möglich, den zusammenhängenden elastischeren Keim zu sondern und die abbröckelnden Stärketeile zu entfernen. Diese können zu Mehl, Grieß oder Schrot weiter verwendet werden. Von Wichtigkeit ist eine vorausgehende Schälung, um die sowohl für die Fettgewinnung als auch namentlich für die Qualität der Rückstände so nachteiligen Kleieteile zu entfernen. Im Mittel ist eine Ausbeute von 10 Proz. mit 25 Proz. Fett anzustreben. Da man in der nachfolgenden Extraktion das Fett bis auf $^1/_2$ Proz. gewinnen kann, ist eine Ausbeute von nahezu 2,5 Proz. Rohöl und jedenfalls über 2 Proz. Speiseöl wohl möglich. Bei den großen zur Verfügung stehenden Maismengen ergeben sich aber auf diese Weise ganz beträchtliche Ölausbeuten. Das Maisöl läßt sich nach der Raffination sowohl als Speiseöl sowie auch als Rohmaterial für die Margarinebereitung vortrefflich verwerten. Die Rückstände bilden ein wichtiges Nähr-

mittel, welches in der Zusammensetzung den Hülsenfrüchten, besonders dem Erbsenmehl, ähnlich ist.

Die Getreidentkeimung ist früher[1]) schon vorgenommen worden, weil sich ergab, daß das Mehl nach Entfernung der Keime wohlschmeckender und haltbarer wurde. Man hatte auch eine besondere Verwertung der Keime als Mastfutter sowie für Herstellung von Präparaten in verschwindend geringem Umfange hier und da durchgeführt. Der Krieg lenkte die Aufmerksamkeit nach den guten Resultaten der Maisentkeimung auch auf die Gewinnung der übrigen Getreidekeime.

Eine Verschlechterung des Mehles durch Entkeimen kann schon aus dem Grunde nicht eintreten, weil die Keime bisher stets in der Kleie verblieben Bei 94 proz. Ausmahlung gehen sie allerdings zum Teil in das Mehl mit über; sie bewirken durch ihren Ölgehalt den ranzigen, bitteren Geschmack und muffigen Geruch des Mehles.

Maismehl Maisgries, Maizena und andere für die menschliche Ernährung bestimmte Maispräparate leiden bei längerem Lagern durch die Zersetzung des in ihnen enthaltenen Öles, so daß aus diesem Grunde schon die Entölung gerechtfertigt ist[2]).

Der Menge nach macht der Keim beim Weizen 2—3 Proz., beim Roggen 2,5—4 Proz., bei der Gerste 2—3,5 Proz., bei Hafer 3—4 Proz. und bei Mais 10—14 Proz. des Gesamtkorns aus.

Beim Hafer ist das Öl gleichmäßig im ganzen Korn verteilt, sodaß sich dessen Entkeimung nicht lohnt. Zwar bestreitet H. Dubovitz[3]) diese Tatsache und hält auch die Entkeimung des Hafers für rentabel, doch ist eine Entkeimung wegen des eigentümlichen Aufbaues des Haferkorns nicht möglich. Es muß daher in besonderer Weise geschroten werden; die Schalenteile mit 3,46 Proz. und der mehlige Anteil mit 7,17 Proz. Öl müssen getrennt bleiben. Die Extraktion erfolgt mit flüssigem Benzin. Dubovitz erhielt folgende Analysenresultate für Haferöl:

Tabelle 67.

Kennzahlen des Haferöls.

Wasser	3,68 Proz.
Asche	0,08 „
Unverseifbares	1,61 „
Säurezahl	62,1
Verseifungszahl	180,1
Jodzahl	91,7
Brechungsindex (15°)	1,4706
Glyzerin	7,5 Proz.
Spez. Gew. (15°)	0,911

Dem außerordentlich hohen Fettgehalt entsprechend, ist die Entkeimung von Mais[4]) am lohnendsten. Sie ist in Ungarn und auch in Österreich bereits vor längerer Zeit in großem Maßstabe vorgenommen worden. Eine normale Maisernte Ungarns bringt etwa 4—4 ½ Millionen Tonnen, woraus 500000 bis 600000 Tonnen Keime und aus diesen etwa 100000 Tonnen Öl gewonnen werden

1) Bereits 1901 wurde in Ungarn Mais entkeimt und aus den Keimen Öl gewonnen. — 2) Franck, Die Verwertung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette. Braunschweig 1921, S. 25. — 3) H. Dubovitz, Chem. Ztg. 1918, **42**, 13. — 4) Tätigkeitsbericht d. österr. Öl- und Fettzentrale 1915/16. Wien, 1917.

können. Zur Entkeimung läßt man den Mais meist eine für diesen Zweck besonders geeignete Schleudermühle, die sog. „Magmaschine"[1]) passieren. In dieser Maschine rotiert eine Schlagscheibe, mit aufgesetzten Schlagnasen etwa 1200mal pro Minute und schleudert das Maiskorn gegen einen feststehenden Schlagkranz. Dadurch wird es an seiner schwächsten Stelle gebrochen und der Keim bloßgelegt. Der so vorbehandelte Mais geht dann durch einen Walzenstuhl, dessen abgestumpfte Walzen so eingestellt sind, daß der Keim nur breitgedrückt aber nicht zerkleinert wird, während der Rest des Maiskorns in Mehl und Grieß umgewandelt wird, das sich durch Sieben vom Keim trennen läßt. Die Keime werden dann gequetscht und mit Benzin extrahiert. Auf diese Weise lassen sich aus dem Mais 13 Proz. Keime mit 28 Proz., bzw. 3,64 Proz. Öl (bezogen auf das Maiskorn) erzielen.

In Deutschland ist am wichtigsten die Entkeimung des Roggens. Diese geschieht fast ausschließlich in der Reinigung. Sie bietet den großen Vorteil, daß sie zu einer sorgfältigen Schälung nötigt und gleichzeitig durch Entfernung des zur Fettsäurebildung neigenden Keimes die Beschaffenheit von Mehl und Kleie bessert. Die Entkeimung des Roggens in der Reinigung geschieht auf folgende Weise:

In den Spitz- und Schälmaschinen sowie Spitzgängen wird die Oberhaut des Kornes losgeschält und dabei der Keim zum großen Teil aus seiner Lage herausgerissen, zum Teil auch nur bloßgelegt. Es empfiehlt sich, zähen und feuchten Roggen mindestens zweimal zu schälen, entweder auf zwei Schälmaschinen hintereinander oder durch Benutzung eines Elevators und Zwischenbehälters zum Zurückführen auf die eine Schälmaschine. Die bloßgelegten, noch anhaftenden Keime werden in der nachfolgenden Bürstmaschine oder Bürstenschnecke weiter vom Korn getrennt. In jedem Falle muß auf scharfes, gleichmäßiges Spitzen des Getreides geachtet werden. Zweimal über Schälmaschine und einmal über Spitzgang geführtes Getreide ergab 1 $^1/_2$ Proz. Keime. Ein anderes Roggenreinigen: Getreide vor dem Spitzen in vier Größen sortiert, jede Größe über einen Spitzgang mit schlesischen Sandsteinen geführt, ergab von einer Monatsvermahlung von 2400 Tonnen 1,25 Proz. Keime Klasse I.

Von Wichtigkeit ist, daß die Schälmaschinen mit gut erhaltenem, scharfem Schmirgelmantel oder Schmirgelscheiben versehen sind. Das Schlägerwerk muß die richtigen Umdrehungen pro Minute machen und nahe (etwa 6—10 mm, je nach der Maschine) an den Schmirgelmantel herangestellt werden. Die horizontalen Schälmaschinen werden vorteilhaft mit Winkelschlägern ausgerüstet und letztere müssen in einem besonderen Winkel zum Schmirgelmantel stehen. Die Maschinen dürfen nicht überlastet sein. Ebenso ist der Spitzgang stets gut scharf und richtig in Lot und Wage zu halten. Durch entsprechendes Einstellen der Schälmaschinen und Spitzgänge kann das Schälen und Spitzen so reguliert werden, daß ein großer Teil der Keime, wie oben beschrieben, losgelöst oder freigelegt wird.

Im gereinigten Roggen sind vielfach lose Keime enthalten. Es ist zweckmäßig, den Roggen nach der Bürstmaschine bzw. vor den Quetschwalzen über einen Keimzylinder zu leiten, welcher mit Drahtgewebe Nr. 18 bespannt wird, wobei die Keime zur Ausscheidung kommen. Bei kleinen und mittleren Mühlen, wo die Anschaffung eines Zylinders nicht lohnt, muß das Laufrohr der Körner an der unteren Laufseite mit Drahtgewebe Nr. 18 bespannt und

1) Von der Maschinenfabrik A.-G. Geißlingen (Württemberg.)

mit einem Keimfang versehen werden. Beim Lauf der Körner fallen die Keime durch das Drahtgewebe und werden hier gesammelt.

Die Keime befinden sich in den Abfällen der Schälmaschinen, Spitzzylinder, Bürstmaschinen und Keimzylinder, und zwar in Form von etwa 2 mm langen und 3—4 mm breiten, gelben Stückchen. Ein Teil der Keime gerät auch in den Staubfilterabfall.

Es kommt nun darauf an, aus dem Schäl-, Spitz-, Bürst- und Staubfilterabfall die Keime möglichst rein zu trennen, was am besten durch Sortieren und Putzen geschieht. Ein einfacher Sechskantzylinder mit Aspiration am Auslauf kann schon genügen. Besser ist jedoch die Aufstellung eines Sortierers und einer Putzmaschine oder eines Putzkastens mit Saugwindanschluß (Kaskadenputzmaschine) oder eingebautem Exhaustor.

Zur Ausscheidung des Sandes und Staubes, also für die Sortierung, wird dünnfädige Drahtgaze Nr. 38—40 verwendet. Zur Trennung der Keime von gröberen Beimengungen solche Gaze Nr. 18. Der Durchfall durch Gaze 18 ist über eine Grießputzmaschine, besser noch über eine Keimputzmaschine zu leiten, wobei alle leichten Beimengungen ausscheiden. Das Putzen der Keime muß richtig eingestellt und gut beobachtet werden.

Keime, welche mit Roggen- oder Grießteilchen besetzt sind, sowie minderwertige Keime müssen auf Glattwalzen durch sanften Druck aufgelöst, aussortiert und auf Grieß- oder Keimputzmaschinen nachgeputzt werden. Die Sortier- und Putzmaschinen sind so einzustellen, daß sie die aufgelösten Grieß- und Flugteile ausscheiden. Es werden auf diese Weise geringwertige Keime zu Klasse I und II hergestellt.

Bei kleineren Mühlen, welche Maschinen nicht gleich zur Verfügung haben, müssen die Spitzabfälle durch Handsiebe, die mit Drahtgewebe Nr. 38—40 und Nr. 18 bespannt sind, sortiert werden. Der Durchfall durch Nr. 18 wird auf einer Windfege geputzt und es werden hier reine Keime gewonnen.

Die Getreidekeime haben denselben Wassergehalt wie das zur Vermahlung kommende Getreide, er schwankt zwischen 15 und 18 Proz. Bei dieser Feuchtigkeit zersetzen sich die Keime nach der Gewinnung außerordentlich schnell, wenn sie nicht einer künstlichen Trocknung unterworfen werden. Größere Mühlen sollten deshalb Keimtrockner anwenden, um den Wassergehalt auf 8 Proz. herunterzutrocknen. Durch diese Maßnahmen können die Getreidekeime nicht mehr verderben. Kleinere Mühlen behelfen sich zweckmäßig in der Weise, daß sie die Keime auf einem Ofen nachtrocknen oder auf einem sauberen, luftigen Schüttboden flach etwa 8 cm hoch ausbreiten und täglich 2—3mal durchschaufeln. Bei dieser Methode wird der Wassergehalt etwas vermindert, doch ist der Keim bei längerem Transport immer noch gefährdet. Es wird deshalb die künstliche Trocknung dringend empfohlen.

Auf diese Weise können 1,41 Proz. Keime mit 10 Proz. Öl gewonnen werden.

Im Gegensatz zur Roggenentkeimung geschieht die Weizenentkeimung hauptsächlich in der Vermahlung. Diese geht in folgender Weise vor sich:

In dem groben und dem mittleren Grieße, welche von den ersten Schrotungen abstammen, befinden sich die Keimstücke, und es kommt darauf an, diese aus den Grießen zu gewinnen. Die Keime laufen bekanntlich auf einem Sortierer und die groben und mittleren Grieße gehen auf Grießputz-

maschinen, wo die Keime ihrer Schwere wegen in die geputzten Grieße fallen. Es muß scharf darauf geachtet werden, daß keine Schalenteile (Koppen) in die Grieße gelangen. Die geputzten, groben und mittleren Grieße werden auf Glattwalzen aufgelöst. Der bei der nachfolgenden Sichtung fallende Übergang besteht in der Hauptsache aus Grieß- und Keimteilen. Dieser Übergang wird zum zweiten und dritten Male auf Glattwalzen aufgelöst, wodurch das Mahlgut einem Druck ausgesetzt wird. Durch den Druck werden die Grieß- und Schalenteilchen zu feineren Teilen verändert, während die weichen Keimstücke zu flachen, kreisförmigen, etwa 2—3 mm im Durchmesser großen Blättchen gedrückt werden. Durch geeignete Sichtung, Seidengaze Nr. 22—26 oder entsprechende Drahtgaze werden diese flachen Keimstücke fast rein gewonnen; zweckmäßig muß noch ein Nachsichten oder Putzen der Keimplättchen erfolgen, damit feine Mehlteilchen oder dergleichen ausgeschieden werden. Die Trocknung der Weizenkeime muß ebenfalls wie beim Roggen erfolgen.

Bei dieser Art der Weizenentkeimung wird eine Ausbeute von $^1/_2$ Proz. angestrebt, die aber in der Praxis meistens nicht im Mittel erreicht wird; in Österreich soll allerdings die Keimausbeute auf 0,85 Proz. gestiegen sein mit 10 Proz. Öl. Außerdem hat man dort auch in der Reinigung einen sehr guten Weizenkeim erzielt.

Die Entkeimung der Gerste geschieht in der Reinigung und bei der Schälung auf folgende Weise:

Die Gerste wird in den Mühlen insbesondere zur Herstellung von Graupen, Grütze und Mehl verarbeitet. Bei der Graupenmüllerei wird der Keim auf Schälgängen abgeschält bzw. entfernt, wenn die Graupenausbeute etwa 65 Proz. beträgt. Wird jedoch eine Graupenausbeute von etwa 75 Proz. verlangt, so bleibt der Keim zum großen Teil am Gerstenkorn haften. Die Keimgewinnung mittels der Schälgänge ist unvorteilhaft, weil die Keime dabei sehr verschliffen werden. Zur vorteilhaften Entkeimung ist es zweckmäßig, die Gerste zuerst über eine scharfwirkende Schälmaschine zu führen, um die festanliegende, eingetrocknete obere Hülse zu lösen, wobei die Keime zum Teil freigelegt werden. Die so geschälte Gerste muß alsdann eine wirksame Spitzmaschine (sehr vorteilhaft sind hierfür Unterläufer-Spitzgänge oder Spitzmaschinen) passieren, um die Keime sorfältig und vollständig loszulösen. Um möglichst wenig Körnerbruch bei scharfem Spitzen zu erzielen, ist die Gerste vor dem Schälen und Spitzen zu sortieren und jede Körnergröße getrennt zu entkeimen. Die Gerste wird bei der Graupenherstellung zum Nachschälen und Polieren über Schälgänge geleitet. Die Schäl- und Spitzabfälle, welche die Keime enthalten, werden auf einem Zylinder, Sichtmaschine oder Plansichter sortiert. Am Einlauf des Zylinders oder der Sichtmaschine ist dünnfädiges Drahtgewebe Nr. 34, am Auslauf solches Nr. 16—18 aufzuspannen. Durch Nr. 34 fällt der Staub, durch Nr. 16 oder 18 die Keime und gleich großen Verunreinigungen; der Abstoß bzw. Übergang von Nr. 16 oder 18 sind grobe Beimengungen, wie Hülsen, Spreu, halbe Körner usw. Bei der Plansichtersortierung sind die gleichen Bespannungen maßgebend. Es müssen hier die oberen Siebe mit 16 oder 18 bespannt werden und die unteren alsdann mit Nr. 34. Der Durchfall von Nr. 16 oder 18 muß auf einer Keimputzmaschine oder auf einer Grießputzmaschine nachgeputzt werden, um alle leichten Verunreinigungen, Flug usw. auszuscheiden.

Bei kleineren Mühlen, welche Maschinen nicht zur Verfügung haben, müssen die Schäl- und Spitzabfälle durch Handsiebe, die mit Drahtgewebe Nr. 34 und 16 oder 18 bespannt sind, sortiert werden. Der Durchfall durch Nr. 16 oder 18 wird auf einer Windfege geputzt; auch auf diese Weise werden reine Keime gewonnen. Auch die Gerstenkeime sind nach der Gewinnung künstlich nachzutrocknen.

Wie schon erwähnt, ist der Mais- und Getreidekeim nach seiner Loslösung aus dem Samenkorn sehr leicht dem Verderben ausgesetzt. Schon wenn er in Säcken stehen bleibt, erhitzt er sich. Wird er gar hoch aufgeschüttet oder womöglich in Silos gelagert, so ist eine Erwärmung mit nachfolgender Zersetzung bis zum vollständigen Verbrennen die unbedingte Folge. Es treten Gärungserscheinungen auf, die von einer schnellen Zunahme der freien Fettsäuren, einer Abnahme des Ölgehalts infolge der sog. „stillen Verbrennung" und einer teilweisen Zersetzung der wertvollen Eiweißsubstanz begleitet sind. Um diese Gefahren zu vermeiden, muß die Verarbeitung des Keimes innerhalb einer Woche geschehen. Leider läßt sich dies aber in der Praxis nicht durchführen. Selbst eine Woche genügt auch schon, um die so wertvollen Eigenschaften des Keimes herabzusetzen. Eine chemische Konservierung ist nicht angängig. Das beste und einfachste Mittel, um das Verderben des Keimes zu verhüten, ist die Trocknung. Ein Ausbreiten in handhoher Schicht, auf einem gut gelüfteten Schüttboden und täglich dreimaliges Umschaufeln läßt in einigen Tagen schon eine gewisse Verminderung des Feuchtigkeitsgehaltes herbeiführen. Für ganz kleine Mühlen ist diese Behandlung zu empfehlen. Diese Trocknung ist aber doch noch unvollkommen, erfordert viel Raum und Zeit, sodaß mittlere und größere Mühlen unbedingt zur künstlichen Trocknung übergehen sollten. Der Wassergehalt des frisch gewonnenen Keimes ist je nach dem Feuchtigkeitsgehalt des Getreides 12 bis 18 Proz. Es soll ein Trocknen auf 7 Proz. stattfinden. Selbst wenn dann der Keim noch 1—2 Proz. Wasser wieder anzieht, entsteht ein Zustand, der eine Zersetzung des Keimes ausschließt. Geringe Veränderungen sind allerdings auch dann noch möglich, weshalb man immer die baldige Verarbeitung ins Auge fassen soll. Für kleinere Verhältnisse sind die Wannentrockner geeignet; es sind jedenfalls die billigsten Konstruktionen. Größere Mühlen bevorzugen aber mehr die Trommel- und Rieseltrockner, weil sie kontinuierlich und gleichmäßig arbeiten, auch weniger Platz erfordern.

Die Verarbeitung der Getreidekeime in den Ölmühlen geschieht auf folgende Weise:

Es werden zunächst die eingelaufenen Keime einer Reinigung unterzogen, wobei die verschiedenen Klassen getrennt werden. Nunmehr erfolgt nochmals eine Trocknung, weil für die Entfettung der Wassergehalt nachteilig ist und schließlich auch das verdampfte Wasser nicht der kostspieligen Extraktion unterworfen zu werden braucht. Falls die folgende Verarbeitung nicht sogleich möglich ist, kann auch in vorgetrocknetem Zustand eine weitere Lagerung selbst im Silo erfolgen. Ungetrocknet können die Getreidekeime nur in dünner Schicht auf Schüttböden aufbewahrt werden. So rasch wie möglich soll aber immer die Entfettung eintreten. Diese kann leider nicht durch die Pressung erfolgen, vielmehr nur auf dem chemischen Wege der Extraktion mit Benzin oder Benzol. Mit modernen Apparaten ist es möglich, nach vorhergehender Quetschung das Fett bis auf $^1/_2$ Proz. zu entfernen. Nach der Raffination ist das gewonnene Rohöl als brauchbares Speiseöl ebenso wie als Rohmaterial

für die Margarinefabrikation werwendbar[1]). Man kann von reinen Roggenkeimen auf eine Ausbeute von 9 Proz. Öl rechnen. Die Rückstände müssen zunächst von dem Extraktionsstoff befreit werden. Auch verschiedene andere Maßnahmen zur Verbesserung des Geschmacks sind notwendig. Es folgt dann das Trocknen, welches wiederum bei niedriger Temperatur vorgenommen wird. Nunmehr ist in Form von einem hellbraunen, feinkörnigen Material von würzigem Geruch und angenehmem Geschmack der Rückstand fertig, der in der Mühle auf besondere Art vermahlen und durch Sichtung mit Sieb Nr. 9 in feines Mehl verwandelt wird. Dieses geht wieder an Nährmittelfabriken, die daraus Morgentrank, fertige Suppen, Speisewürze u. dgl. herstellen. Auch zur Herstellung des Militärzwiebacks wird das Eiweißmehl verwendet.

Die Extraktion des Öles aus den Getreidekeimen geschieht in sehr verschieden konstruierten Apparaten. Einen derartigen Apparat zeigt Abb. 104, der der Firma Hermann Bollmann in Hamburg durch Patent[2]) geschützt worden ist. D, E, F, G, H stellen oben offene Behälter dar, die mit Sieblöchern versehen sind. In diesen wird das Material, welches der Extraktion

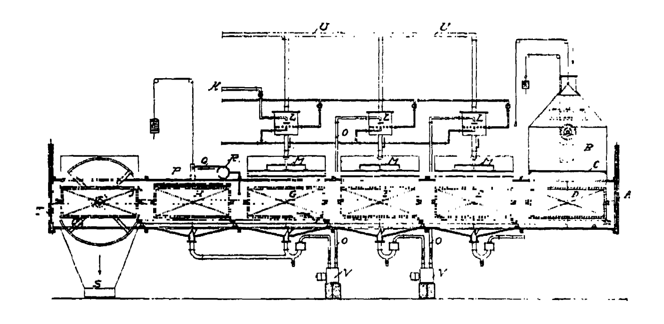


Abb. 104.

unterworfen werden soll, von D nach H zu vorwärts bewegt. Das Rohgut wird den Behältern durch den Trichter B mit dem zu öffnenden Boden C zugeführt. Durch die Rohrleitung K wird das Lösungsmittel herangeführt, nachdem es durch die Heizvorrichtung L angewärmt ist. Durch die Brausen M rieselt das Lösungsmittel zuerst über das Rohgut im Behälter G, tropft in das darunter befindliche Gefäß N, von wo es durch die Rohrleitungen O und die Pumpe V nach der über F befindlichen Brause befördert wird und so weiter nach E. Dadurch reichert sich das Lösungsmittel immer mehr mit Öl an, bis es nach dem Durchlaufen durch den Behälter E abgeleitet wird und durch Destillation vom gelösten Fett befreit wird. Das Lösungsmittel kann dann von neuem dem Arbeitsgang zugeführt werden. Der letzte Behälter H, durch den das frisch zugeführte Lösungsmittel zuerst geleitet wird, wird durch eine Platte R verschlossen, und dann wird zum Entfernen der letzten noch anhaftenden Reste des Lösungsmittels durch die Rohrleitung Q mittels der Pumpe R Luft hindurchgepreßt. Der so behandelte Behälter J wird in den Trichter S entleert und darauf durch die Schiebetür T entfernt; darauf werden alle anderen Behälter um ihre Länge vorwärts bewegt und

1) Über die Eigenschaften, Zusammensetzung, Kennzahlen u. dgl. der verschiedenen Keimöle vgl. die betr. Kapitel im II. Bd. dieses Hdbs. — 2) D.R.P. Nr. 303846, Kl. 23a vom 28. Sept. 1916; ref. Chem. Ztg. 1920, **44**, 142.

von der anderen Seite durch die Schiebetür A ein neuer Behälter zugeführt. Die in der ganzen Kammer sich ansammelnden Dämpfe des Lösungsmittels werden durch die Rohrleitung M abgegrenzt und unschädlich gemacht.

Die Keimrohöle sind meist dickflüssig, dunkel und schwarzbraun gefärbt sie lassen sich leicht bleichen und raffinieren.

Die Getreideentkeimung hat in den letzten Kriegsjahren ständig an Ausdehnung zugenommen. Nach der Ernte im Jahre 1917 sind in Österreich 429167 kg Roggenkeime und 815102 kg Weizenkeime zu 55397 kg Öl im Werte von $^1/_2$ Million Kronen verarbeitet worden. In Deutschland waren im Jahre 1918 von den vorhandenen etwa 10000 Mühlen 5000 auf die Entkeimung eingerichtet. In Schweden begann im Jahre 1918 die Margarine A.-G. Svea in Kalmar die Maisentkeimung durchzuführen mit einer möglichen Tagesleistung von 50000 kg Öl.

Die anfangs vielfach geltend gemachten Einwände gegen die Getreideentkeimung sind allmählich verstummt. An und für sich ist die Entkeimung gar nicht schwierig und umständlich, sie erfordert nur einige Kunstfertigkeit und große Sorgfalt.

Die angebliche Brotverschlechterung ist endgültig widerlegt worden. Das Brot wird durch die Entkeimung nicht schlechter, sondern besser. Es soll in erster Linie den Körper mit den nötigen Kohlenhydraten versorgen. Fett und Eiweiß werden viel besser gesondert gewonnen und in passender Form und Verteilung zur menschlichen Ernährung verwendet. Dem Vieh soll man derartige hochwertige, durch den Menschen unmittelbar aufnahmefähige Nährmittel überhaupt nicht zuführen, weil bei dem tierischen Stoffwechsel drei Viertel davon verloren gehen. Die Entkeimung des Getreides ist somit eine Veredelung des Mahlprozesses, die sicher eine dauernde Bedeutung haben wird. Durch die Maisentkeimung gewinnt man bedeutende Mengen von Fett, durch die Getreideentkeimung neben gewissen Ölmengen wertvolle Eiweißstoffe als Ersatz für Ei und Fleisch.

Außer den Getreidekeimen ist auch die unmittelbar unter der Samenschale liegende Kleber- oder Aleuronschicht sehr fettreich, wie Lindner[1]) festgestellt hat. Der Kleber ist aber außerordentlich widerstandsfähig gegen mechanische und chemische Einflüsse und besonders auch gegen die Verdauungssäfte. Erst nach gründlicher Zertrümmerung der Zellwände wird er zu 95—100 Proz. verdaulich. Eine solche Zertrümmerung findet aber weder beim Mahlen noch beim Brotbacken noch bei der Bierbereitung statt, sodaß der Kleber für die menschliche Ernährung fast vollständig verloren geht; ohnehin geht beim Mahlen ein großer Teil in die Kleie. Lindner berechnet, daß in unserer Getreideernte rund 1 Million Tonnen Fett enthalten sind und zwar ungefähr 9mal so viel Kleberfett als Keimlingsfett. Er hält es für eines der wichtigsten Zukunftsprobleme diese Fette und die dazu gehörigen Eiweißmassen zu gewinnen und entweder für sich abzuspalten oder dem Brot einzuverleiben.

Die Öle, die in Deutschland während des Krieges aus Obstkernen jeder Art gewonnen wurden, haben Deutschlands Öl- und Fettwirtschaft nur in sehr bescheidenem Maße entlastet. So, sagt Prasch[2]), sei selbst in der Erschließung der wichtigsten von ihnen, der Traubenkerne, von denen größere

1) Lindner, Chem. Umsch. 1918, **25**, 128. — Dr. R. Prasch, Obstkernöle. Berlin 1919.

Mengen erfaßt und entölt wurden, lediglich eine Maßnahme zu erblicken, welche durch die drückende Wirtschaftslage Deutschlands geboten war. Die Menge des aus Mais- und Getreidekeimen gewonnenen Öles wurde im Kriege zwar von Jahr zu Jahr gesteigert. So wurden an Maiskeimöl 1916 520 t, 1917 1950 t und 1918 382 t gewonnen, und an Getreidekeimen 1917 rund 14000 t mit etwa 7 Proz. Ölausbeute und 1918 rund 18000 mit etwa 8,6 Proz. Ölausbeute [1]). Und doch machten auch diese beiden Ölquellen im Grunde für die Gesamtbilanz der Ernährung Deutschlands keine Aktion aus. Der bleibende Wert der zur Gewinnung und Verwertung aller Obstkernöle und Keimöle während des Krieges unternommenen zahlreichen nnd mannigfaltigen Arbeiten liegt in der Hauptsache auf wissenschaftlichem Gebiet. Wenn sich Deutschland von der Einfuhr überseeischer Öle und Ölfrüchte unabhängig machen will, so kann das nur geschehen durch vermehrten Anbau der hier gedeihenden, hochwertigen Ölfrüchte, vor allem des Leins und der Mohnpflanze.

---

1) Vgl. Franck, l. c. S. 25.

Pharmazeutische Fette (chemisch veränderte Fette). Degras und Abfallfette.

Von Dr. Ludwig Jablonski.

I. Pharmazeutische Fette.

Schon in den ältesten geschichtlichen Zeiten war die Verwendung von Fetten zu Heilzwecken und als kosmetische Mittel in Form von Salben und später von Seifen bekannt. Diese Verwendung ist heute noch erweitert durch die Verarbeitung chemisch veränderter Fette.

Wirkungsweise. Die Wirkung der Fette ist im allgemeinen eine zweifache; sie beruht einerseits auf der Fähigkeit, von den Poren der Haut aufgenommen und in einer bis heute nicht aufgeklärten Weise vom Magen und Darmkanal resorbiert zu werden (vgl. Bd. I, S. 24ff.), anderseits auf spezifischen, physiologischen Reaktionen. Auf der leichten Resorbierbarkeit durch die Gewebe gründet sich dann die Verwendung als Träger von nicht fetten Arzneimitteln, die von dem Fette in den Körper getragen werden und dort zu ihrer spezifischen Wirkung gelangen.

Verbindungen. Von den tierischen Fetten wird im wesentlichen der Tran als Ausgangsmaterial für chemische Verbindungen zu pharmazeutischen Zwecken verwendet. Und zwar wird entweder die Herstellung von Schwefelverbindungen angestrebt oder es handelt sich um die Erhaltung der im Tran vorhandenen Phosphorverbindung. Dem ersten Zwecke gilt das Verfahren von August Seibels, Berlin [1]), das darin besteht, etwa 12 Proz. Schwefelblumen mit dem Tran zu einer gleichmäßigen Milch zu verreiben und auf 120 ^{0} zu erhitzen. Die Masse klärt sich unter Aufnahme von etwa 10 Proz. Schwefel, während der Rest des Schwefels geschmolzen zu Boden sinkt. Die Hitze wird noch etwas gesteigert, das blanke Öl abgegossen und der Schwefelungsprozeß bei 240 ^{0} vollendet. Durch plötzliches Auftreten einer dunklen Farbe und Schäumen ist das Ende der Reaktion zu erkennen. Um die Verbindung wasserlöslich zu machen, ist sie mit Natronlauge (zweckmäßig spez. Gew. 1,285) zu verseifen.

Unter dem Namen Phosrachit wird ein Phosphorlebertranöl von Dr. Korte & Co.-Hamburg [2]) in den Handel gebracht, welches ein Phosphorlebertran mit einem Zusatz von 1 Proz. Limonen ist. Der Limonenzusatz soll nach den Ausführungen des Fabrikanten verhindern, daß der Phosphor sich als unlösliche Modifikation abscheidet, so daß der Phosphorgehalt nach 6—7 Monaten noch unverändert sein soll. In der Bezeichnung Oleum jecoris aselli phosphoratum antikatalysatum ist diese Eigenschaft zum Ausdruck gebracht.

1) D.R.P. Nr. 56065, 3. 6. 1890. — 2) Dtsch. Med. Wochenschr. 1908.

Verbindungen der Pflanzenfette. Von den Verbindungen der fetten Öle sind die Schwefel- und Jodverbindungen allein pharmazeutisch von Bedeutung.

Durch Anlagerung von Jodwasserstoff an die ungesättigten Fettsäuren werden die Monojodfettsäuren gewonnen. Nach dem Verfahren der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Baeyer & Co.[1]) wirken Jodmetalle auf ungesättigte Fettsäuren unter möglichstem Ausschluß von Wasser und in Gegenwart von solchen Säuregemischen ein, deren Azidität stärker als diejenige der einbasischen Fettsäuren ist. Am bekanntesten ist das unter dem Namen Sajodin im Handel befindliche Kalksalz der Jodbehensäure. Die entsprechende Bromverbindung, das Sabromin, erhält man am besten[2]) wenn man ungesättigte Fettsäuren mit einem Brommetall und einer Säure, die aus diesem Bromwasserstoff frei macht, in einem organischen Lösungsmittel verrührt und bei erhöhter Temperatur längere Zeit durchschüttelt. Auch die Ester der jodierten Fettsäuren werden von den Baeyerschen Fabriken dargestellt.

Das Jodipin ist ein Jodsesamöl. Es ist der bekannteste Vertreter der nach dem Merckschen Verfahren[3]) dargestellten Jodfette, welche durch Einwirkung von Chlorjod oder Chlorbrom, bzw. von Mischungen, die diese abgeben, auf Fettkörper sich bilden, wenn man die chlor-, bzw. bromliefernden Substanzen in Mengen zusetzt, welche zur Bildung der theoretisch möglichen höchsthalogenisierten Verbindung unzureichend sind. Diese Jodfette werden vom Organismus aufgenommen und als solche, z. T. neben den Fetten, im Körper angesetzt. Da diese Jodfette sich nicht nur an den sog. Prädilektionsstellen der Fette, sondern auch im Knochenmark, der Muskulatur und der Leber abscheiden, so sind sie therapeutisch besonders wertvoll, weil auf diese Weise das Jod dort abgelagert werden kann, wo es seine kurative Wirkung ausüben kann. Diese Jodfette unterscheiden sich von den anderen Jodfettverbindungen dadurch, daß sie kein Jod außerhalb des Körpers von selbst abspalten, sich daher nicht bräunen und sich von den ursprünglichen Fetten äußerlich kaum unterscheiden. Da sie keine charakterisierten Individuen sind und keinen konstanten Jodgehalt haben, so werden sie beliebig prozentig hergestellt und können durch Mischung mit dem ursprünglichen Fett auf eine Norm eingestellt werden. Für klinische Zwecke hat sich die 5proz. und die 2,5proz. Mischung am geeignetsten erwiesen.

Jodin ist der Propyljodidölsäure-Monojodarachinsäureäther und dient wie alle derartigen Jodpräparate als Jodkaliumersatz.

Die Schwefelverbindungen, welche pharmazeutisch im Gebrauch sind, werden nahezu alle in Form von Seifen angewendet und sind daher in Bd. III, 2., S. 972 ff. abgehandelt. Die Verbindung wird im allgemeinen durch Erhitzen des zur Milch angerührten Gemenges eingeleitet.

Gleichzeitig Jod und Schwefel enthaltende Fette werden nach den Verfahren der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Baeyer & Co. und von W. Loebell gewonnen. Sowohl Fette als auch ungesättigte Fettsäuren weden rder Einwirkung von Jod in Gegenwart von Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Nach dem Baeyerschen Verfahren[4]) wird das Jod, z. B. in Benzol, gelöst, dem Öl zugesetzt und Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung eingeleitet. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol gewinnt man ein

1) D.R.P. Nr. 20837, 31. 10. 1905. — 2) D.R.P. Nr. 20968, 30. 11. 1905. — 3) D.R.P. Nr. 132791, 5. 7. 1901 und Nr. 135043, 26. 9. 1901. — 4) D.R.P. Nr. 132791, 5. 7. 1901 und Nr. 135043, 26. 9. 1901.

hellgelbes Produkt mit etwa 10 Proz. Jod und 2 Proz. Schwefel, das weder beim Aufbewahren noch beim Erwärmen Jod abspaltet. Verwendet man ungesättigte Fettsäuren, so kann man entsprechende wasserlösliche Salze herstellen. W. Loebell[1]) erhitzt dagegen das Öl mit dem Schwefel, zweckmäßig 1 Teil Schwefel auf 6 Teile Öl, auf 160°—200°, läßt auf etwa 90° abkühlen, fügt unter Rühren eine Jodlösung hinzu und erhält nach dem Erkalten ein Produkt von Butterkonsistenz.

Bei der Behandlung mit Sauerstoff unter Druck gibt das Vaselin eine Verbindung, das Vasogen, welche mit Wasser emulsionsartige Mischungen gibt und in Mischung mit Arzneimitteln diese Stoffe leicht resorbierbar macht. Ein anderes Vasogen ist ein mit Hilfe von Ammoniakseife wasserlöslich gemachtes Öl, das schwach alkalisch reagiert und eine gelbbraune, dickflüssige Masse darstellt. Mit Schwefel bei 200°—250° gerührt, liefert das Vasogen nach dem Verfahren von Fr. Rose & Co.[2])-Aschaffenburg-Damm das Vasothion.

J. Lifschütz-Bremen[3]) stellt durch Behandeln der Kohlenwasserstoffe, besonders des Vaselins, mit Sauerstoff abgebenden Substanzen Produkte dar, welche sich von den durch einfaches Erhitzen gewonnenen merklich unterscheiden. Während bei dem 24stündigen Erhitzen über 200° etwa 7—10 Proz. des Gewichts verloren gehen und eine teerartige, schwarzbraune Masse resultiert, die höchstens 10—12 Proz. ihres Gewichts an Wasser aufnimmt, gewinnt er Produkte, welche mit Wasser gemischt ei- bis goldgelb sind und 250—300 Proz. Wasser aufzunehmen imstande sind. Sie sind zu medizinischen und kosmetischen Zwecken gut verwendbar.

Es erscheint nach alledem kaum zweifelhaft, daß unter dem Namen Vasogen Körper verschiedener Zusammensetzung im Handel sind. Ein noch anderes Verfahren von Dr. Paul Runge-Hamburg[4]) sieht von dem Erhitzen mit Sauerstoff unter Druck ab und erhitzt das Vaselin für sich allein auf 180°. Das Produkt ist im Gegensatz zu dem Lifschützschen dunkelbraun und bindet weniger Wasser.

Ein Fett, dessen Heilwirkung gegen Lepra und Tuberkulose behauptet wird, stellen Kalle & Co., Biebrich[5]) aus Bakterienleibern, und zwar aus *Streptothrix leproides* und anderen säurefesten Bakterien dar.

Die Unzahl der durch Mischungen von Fetten miteinander und mit spezifisch wirksamen Arzneimitteln entstehenden Produkte aufzuführen, ist nicht Aufgabe einer Technologie[6]). Es bleibt hier noch übrig, auf die unter dem Namen Salben und Salbengrundlagen bekannten Fettgemische einzugehen. Die Aufgabe der Salben ist eine dreifache. Sie sollen einmal die Haut mit Fett durchtränken und auf diese Weise geschmeidig machen, ferner von der Epidermis entblößte Hautstellen schützend bedecken und drittens als Träger spezifischer Arzneimittel dienen, indem sie diese entweder nur heftend festlegen oder ihren Übergang in den Körper vermitteln.

Aus der großen Reihe der Fette dienen heute als Salbengrundlagen in erster Linie Schweineschmalz, Lanolin und Paraffin. Das Haupterfordernis für die Herstellung der Salbe ist die feine Verteilung, die entweder nur mechanisch erzielt wird, oder auch noch durch Ausfällung des betr. Mittels,

1) Franz. Pat. Nr. 355869, 4. 7. 1905. — 2) D.R.P. Nr. 101807, 23. 11. 1897. — 3) D.R.P. Nr. 197662, 18. 12. 1907. — 4) D.R.P. Nr. 193599, 28. 4. 1906. — 5) D.R.P. Nr. 193883, 29. 8. 1906. Deutsche Medizin. Wochenschrift 1905, 489. — 6) Sie sind in Werken wie Dietrichs Manual zu finden.

z. B. Quecksilber, aus den vorher schon möglichst fein verteilten Salzen erhöht werden kann [1]).

Das Lanolin hat den Vorteil vor den anderen Salbengrundlagen, Wasser leicht aufzunehmen, und so die Möglichkeit zu bieten, wäßrige Lösungen in Salbenform zu bringen. Ersatzmittel soll eine Mischung von chinesischem Holzöl mit Paraffin sein [2]).

Der Vorzug des Paraffins besteht in der Unmöglichkeit, ranzig zu werden. Daher ist seine Anwendung besonders für Tropensalben geboten.

Durch alkalische oder neutrale Kaseïnlösungen erhalten nach dem Verfahren von der Fa. Beyersdorf & Co., Hamburg [3]) auch andere Fette die Fähigkeit, mit Wasser und wäßrigen Lösungen haltbare Emulsionen zu geben, die als Salben dienen.

Dr. Lifschütz, Berlin [4]), führt die starke Wasserbindung des Lanolins nicht auf dessen Esternatur zurück, sondern auf einen alkoholartigen Körper, der dem Wollfett durch Alkohol entzogen werden kann. Dieser so gewonnene Körper besitzt eine so außerordentlich hohe Fähigkeit der Wasseraufnahme, daß ein Zusatz von 1 Proz. einem Vaselin die Möglichkeit gibt, 150—200 Proz. Wasser zu binden. Die so hergestellten Salben halten sich auch mit Arzneien, wie Jodkalium oder Silbernitrat, unbegrenzt.

Neben Seifen als Bindemitteln, die vielfach angewendet werden, verdient besondere Beachtung und vielleicht sogar die größte aller modernen Produkte das Fetron, das nach dem Liebreichschen, in den Besitz der Hansa-Werke, Hemmelingen b. Bremen übergegangenen Verfahren [5]) dargestellt wird, nach dem die Acidylderivate der aromatischen Amine und Diamine und deren Homologen die Fähigkeit der Wasserbindung auf alle Fette und Öle übertragen. Am meisten in Anwendung ist das Anilid der Stearinsäure, das im Verhältnis 3:97 mit Vaselin gemischt, das Fetron des Handels darstellt.

II. Degras.

Der Degras ist in seinem Namen als Abfallfett kat' exochen bezeichnet Er ist ursprünglich das Fett, das beim Gerben mit Tran von den Häuten nicht gebunden, sondern aus ihnen entweder durch Pressen oder Wringen, oder durch Verseifen und Auswaschen oder durch Extrahieren gewonnen wird. Die Industrie des Degras blickt auf ein beträchtliches Alter zurück. In seiner „Kunst des Weißgerbers" schreibt de la Lande 1765: „die Gemsweißgerber, vornehmlich die in den Provinzen, warfen ehedem dieses Fett als eine unnütze Materie weg. Es sind noch nicht 50 Jahre, da die Lederbereiter sich desselben zu bedienen gelernt haben und sie befinden sich sehr wohl dabey. Denn das Fett nähret besser als Öl und giebt dem Leder mehrere Annehmlichkeiten ...". Die Industrie des Degras kann demnach auf etwa zwei Jahrhunderte geschätzt werden, und man kann ihn heute nicht mehr als Abfallfett bezeichnen. Auch die anderen Bezeichnungen für Degras wie Gerberfett, Lederfett u. ä. sind nicht einwandfrei; denn zum Fetten von Leder werden vielerlei Fette verwendet und zum Gerben kann man den Degras durchaus nicht gebrauchen.

---

1) D.R.P. Nr. 175671, 3. 5. 1905. — 2) D.R.P. Nr. 124874, 19. 6. 1900. — 3) D.R.P. Nr. 79113, 9. 2. 1894. — 4) D.R.P. Nr. 167849, 31. 1. 1902. Ber. 1896, **29**, 2894; 1898, **31**, 1123. — 5) D.R.P. Nr. 136917, 9. 11. 1900.

Der Degras ist nicht wie alle anderen Abfallfette eine minderwertige Qualität des Ausgangsmaterials, sondern recht eigentlich ein neues Produkt mit anderen, sehr wertvollen Eigenschaften, als der verwendete Tran sie hatte. Um sämischgare Leder zu liefern, werden die in geeigneter Weise vorbereiteten Häute mit Tran behandelt. Dabei wird annähernd die Hälfte der angewandten Menge Tran von der Haut aufgenommen und gebunden, während die andere Hälfte durch Waschen mit Hilfe von Alkalien oder durch Pressen leicht zurückgewonnen werden kann.

Dieses Produkt, der Degras, unterscheidet sich von dem Tran, aus dem er entstanden ist, chemisch und physikalisch erheblich. Er ist relativ stark sauer; das spezifische Gewicht ist erhöht; der charakteristische Geruch des Tranes ist geschwunden und durch den gleichfalls eigentümlichen, milden und nicht unangenehmen Geruch des Degras ersetzt; die Farbe hat sich geändert und aus dem klaren, auf Wasser schwimmenden Fett ist eine undurchsichtige, gelbe bis braune Emulsion von salben- bis butterartiger Konsistenz entstanden. Diese Emulsionsfähigkeit ist charakteristisch und auf ihr beruht die Verwendung des Degras.

Bei der energischen Behandlung der Häute mit Tran gelangen Hautteilchen mit in das abfließende Öl und man hielt lange Zeit die daher rührende N-haltige Substanz für das wesentliche Moment im Degras. Erst 1885 fand Ferdinand Jean[1]) im Degras eine nicht aussalzbare, ölige Materie, die in den zum Gerben verwendeten Fischölen noch nicht vorhanden war. Jean fand, daß die Trane um so geeigneter zur Gerbung seien, je mehr sie sich bei der Livacheschen Probe (Bd. I, S. 273) oxydierten. Und er erklärte daraufhin das oxydierte Öl für den Teil des Degras, der die Emulsionierung des Öles erleichtert und die Homogenität der Mischung erhält. Trotzdem konnte die Anschauung, daß der Stickstoffgehalt für den Degras wesentlich sei, nicht gleich überwunden werden. Sie wurde von Eitner[2]), Simand[3]), der die Bezeichnung „Degrasbildner" einführte, Bögh[4]) u. a. verteidigt und Jahoda[5]) wies sogar einen N-haltigen Körper im Tran selbst (vor der Gerbung) nach.

Es ist das Verdienst von Fahrion, die Degrasbildung aufgeklärt zu haben. Er fand[6]) für den N-Gehalt zwei verschiedene Ursachen. In dem Degras konnte er ihn auf Verunreinigung durch Hautteilchen zurückführen. Die Hautreste verwandeln sich bei der Verseifung in wasserlösliches Glutinpeptonnatrium, das beim Ansäuern den Oxysäuren hartnäckig anhaftet. Um es zu entfernen, muß der so gewonnene Degras mit Äther oder Petroläther gereinigt werden, in denen die N-haltigen Verunreinigungen unlöslich sind. Auch aus dem Leder unmittelbar[7]) mit Äther extrahiertes Fett, das 22 Proz. Degrasbildner enthielt, erwies sich als N-haltig. Wurde aber die trübe, ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und vor dem Verdunsten filtriert, so erwies sich der Degrasbildner als völlig N-frei. Andererseits[8]) stellte er fest, daß die albuminösen Hüllen, welche die kleinen Fettkügelchen umgeben, beim Verseifen des Fettes mit alkoholischer Natronlauge in wasserlösliche Proteïnsäuren, bezw. deren Salze überführt werden und in die Seifenlösung übergehen. Wird diese nun mit Säuren zersetzt und zur Bestimmung der in Petroläther unlöslichen Oxysäuren mit diesem Lösungsmittel ausgeschüttelt, so werden die

1) Moniteur scientif. 1885, **15**, 889. Notes sur le dégras und Kollegium 1900, 37. — 2) Gerber, 1875 u. ff. Chem.-Ztg. Rep. 1890, **14**, 375. — 3) Gerber, 1891, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, **4**, 185. — 4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, **11**, 781. — 5) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, **4**, 325. — 6) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, **15**, 1261. — 7) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, **4**, 172, 634. — 8) Chem.-Ztg. 1895, **9**, 1002.

darin ebenfalls unlöslichen Proteïnsäuren mit bei den Oxyfettsäuren gefunden und so der N-Gehalt erklärt. Daß sowohl das Glutinpeptonnatrium wie die Proteïnsäuren dem heutigen Stande der Eiweißforschung nicht mehr entsprechen, ist für die Beurteilung dieser Ergebnisse nebensächlich.

Fahrion ist der Anschauung, daß die Verwandlung der Trane bei der Sämischgerbung auf einer Oxydation eines Teiles der ungesättigten Fettsäuren beruhe. Beim Übergang des Tranes zum Degras sinkt in der Tat die Jodzahl und die Menge der Fettsäuren steigt. Der Haut, bezw. dem Leder fällt nur die Aufgabe zu, das Öl mit Hilfe des feinen Zellgefüges zu verteilen und in möglichst großer Oberfläche dem Luftsauerstoff auszusetzen. Die unangenehm riechenden, flüchtigen Tranbestandteile werden dabei gleichfalls oxydiert, während sich andere flüchtige, esterartige Verbindungen bilden, die den milden, angenehmen Geruch des Degras mit sich bringen. Diese Fahrionsche Anschauung wurde schließlich allgemein angenommen, wenn auch Heinzerling[1]) meint, daß neben der Oxydation eine Fermentation einherginge, welche das Korium der Hautsubstanz zersetzt. Er stellt die Möglichkeit einer Leucinfettsäureverbindung zur Diskussion, ohne daß ihr bisher gefolgt wurde.

Nach Fahrion[2]) wird nur die Jekorinsäure, $C_{18}H_{30}O_2$, das Isomere der Linolen- und Isolinolensäure, in Oxysäure übergeführt, die übrigen ungesättigten Säuren nicht. Der Degrasbildner (Dégrasgène, Degrasin) ist ein Gemisch von Oxyjekorinsäure und deren Anhydriden. Während Jean den Degrasbildner und die Oxyfettsäuren, welche beide in Petroläther unlöslich sind, dadurch voneinander scheidet, daß diese aussalzbar seien, jener dagegen nicht, stellt Fahrion[3]) fest, daß die oxydierten Fettsäuren nur zu einem Teile aussalzbar seien und daß auch ein Teil der nichtoxydierten Fettsäuren oder zum mindesten petrolätherlösliche Derivate von ihnen beim Aussalzen in Lösung bleiben. Mit Bariumchlorid[4]) konnte er die aus dem Degras abgeschiedenen Oxyfettsäuren in drei Teile zerlegen: die flüssigen Oxyfettsäuren stellen ein dunkelrotes Öl dar, das in der Kälte kristallisiert und dem entwässerten Degras selbst ähnlich ist. Von den übrigbleibenden, festen Oxyfettsäuren gibt die Fraktion I ein braunes, amorphes Pulver, während die Fraktion II eine weiche, braune, plastische Masse ist, die nach längerem Liegen an der Luft erhärtet und sich dann zu einem Pulver, wie die erste Fraktion verreiben läßt. Die mit Petroläther abgeschiedene Substanz enthält die gesamten Oxyfettsäuren. Aus ihnen können mit Äther die flüssigen Oxysäuren gewonnen werden, während die festen auch in Äther unlöslich sind[5]). Trocknet man die mit Petroläther abgeschiedenen Oxyfettsäuren längere Zeit bei 100°, so findet wahrscheinlich eine Anhydridbildung statt und die ätherlöslichen Bestandteile werden teilweise ätherunlöslieh. Es ist dieses Verhalten von analytischer Bedeutung. Denn die aus einem mit Leinöl hergestellten Degras durch Petroläther abgeschiedenen Oxyfettsäuren sind in Äther völlig löslich. Sämtliche Oxydationsstufen nehmen noch Jod auf.

	Jodzahl	Proz. C	Proz. H
Flüssige Oxyfettsäuren	62,0	73,3	10,7
Feste " I . . .	59,0	63,4	7,5
" " II . . .	49,3	62,0	7,5

1) Chem.-Ztg. 1892, **16**, 1901. — 2) Chem.-Ztg. 1893, **17**, 521. — 3) Zeitschr. f. ang. Chem. 1902, **15**, 1261. — 4) Chem.-Ztg. 1893, **17**, 684. — 5) Zeitschr. f. ang. Chem. 1891, **4**, 142, 634.

In einem entwässerten, N-freien Degras französischer Herkunft fand Fahrion folgende Zusammensetzung des ganzen Ölgemisches:

Jodzahl	59,9	Fettsäuren	74,2 Proz.
Säurezahl	71,7	Gesamtoxyfettsäuren	13,2 "
Unverseifbares	1,6 Proz.	Feste Oxyfettsäuren	6,6 "

Ein deutscher, sogenannter Weißgerberdegras, der durch Ausschütteln mit Äther gereinigt und ebenfalls N-frei war, stellte ein dickes, rotes Öl dar, das in der Kälte teilweise erstarrte und folgende Zahlen ergab:

Jodzahl	55,1	Fettsäuren	73,0 Proz
Säurezahl	79,5	Gesamtoxyfettsäuren	16,9 "
Unverseifbares	3,6 Proz.	Feste Oxyfettsäuren	7,6 "

Die Zusammensetzung der Gesamtoxyfettsäuren selbst entsprach folgenden Zahlen:

Jodzahl	72,4
Kohlenstoff	72,2 Proz.
Wasserstoff	10,3 "

Das Mengenverhältnis der festen und flüssigen Oxyfettsäuren ist je nach der Art des verwendeten Tranes verschieden, wie überhaupt die Zusammensetzung des ganzen Degras davon abhängig ist. Immer aber liegen lediglich Derivate der Jekorinsäure, und zwar Gemische von Mono- und Dioxyjekorinsäuren, vor. Ob der Tran mit Hilfe der Sämischgerbung oder mit Luft künstlich oxydiert wird, ist dabei durchaus gleichgültig.

	J.-Z.	S.-Z.	Unverseifbares Proz.	Fettsäuren Proz.	Oxyfettsäuren Proz.
Degras aus Dorschtran	55,6	37,6	1,2	70,4	14,5
" " Sardinentran	75,4	29,6	1,0	65,8	23,0

Man unterscheidet seit alters her hauptsächlich zwei Sorten von Degras, zu welchen sich noch mehrere Surrogate gesellen (s. unten).

Die beiden Typen sind der deutsche Weißgerberdegras und der französische Moellon. In beiden ist der „Degrasbildner", die Oxyfettsäuren, der in der Literatur als „harzähnliche, resinoide Substanz" bezeichnet wird.

Der französische Moellon ist durch Abpressen der sämischgaren Leder gewonnen. Er ist also ein wirkliches noch nicht gespaltenes Öl. Sein spezifisches Gewicht ist höher als das des Tranes; nach Villon[1]) z. B. 0,950 gegenüber 0,928. Villon fand folgende Zusammensetzung des Moellon:

Wasser	12 Proz.
Fischöl	75 "
Organische Substanz (Hautfaser)	5 "
Harzähnliche Substanz	8 "

Der Weißgerberdegras hingegen ist dadurch gewonnen, daß das Fett durch Soda emulgiert und die Emulsion aus dem Leder entfernt wird. Durch Ansäuern wird es abgeschieden und die Waschwasser darunter abgezogen. Im Moellon ist also noch das Glyzerid vorhanden, im Weißgerberdegras dagegen teilweise gespalten.

1) Villon, Les corps gras. Paris 1890.

Während der Moellon eine dunkelbraune bis dunkelrotbraune, dicke Flüssigkeit ist, ist der Weißgerberdegras eine gelbliche bis dunkle, schmierige Masse. Alle Degras, natürliche oder künstlich hergestellte, oder ob sie schließlich mit allen möglichen pflanzlichen, tierischen oder mineralischen Fetten und Ölen verfälscht sind, enthalten Wasser. Immer aber muß ein brauchbarer Degras eine feine, äußerst schwer aufhebbare Emulsion darstellen und mit größerem Zusatz von Wasser eine bleibende Emulsion geben. Der Wassergehalt eines normalen Degras schwankt zwischen 12 und 20 Proz. Die Vereinigung deutscher Degrasfabrikanten liefert einen „Moellon" mit 15—17 Proz. und einen „Moellondegras" mit 18—20 Proz. Wasser. Die Emulsionsfähigkeit hängt unmittelbar vom Gehalt des Degrasbildners, der Oxyfettsäuren, ab. Der gewöhnliche Degras enthält etwa 5 Proz., der Moellondegras bis zu 20 Proz. Oxyfettsäuren, doch kommen auch Degrassorten von ganz verschieden prozentualen Zusammensetzungen vor. Zu ihnen allen bildet das wasserfreie, durch künstliche Oxydation der Trane gebildete Produkt einen Gegensatz, das als „Moellonessenz" im Handel ist und gar kein Wasser und 30 Proz. oder mehr Degrasbildner enthält.

Damit bei dieser Verschiedenheit der Produkte der Name des Handelsgutes mit seiner Zusammensetzung einigermaßen übereinstimmt, beschloß der Internationale Lederindustrie-Chemiker-Verein auf Antrag von Jean im Jahre 1906 [1]).

1. daß als reiner Moellon nur solche Produkte anerkannt werden sollen, welche aus reinem Fischöl oder Öl von Seetieren hergestellt und bei der Sämischlederfabrikation gewonnen sind: daß diese reinen Produkte kein Wollfett, kein Mineralöl und keine zugesetzten Harze enthalten sollen, und daß der Prozentsatz an unverseifbarer Substanz 3 Proz. nicht übersteigen soll.

2. daß, wenn der in solchen Mustern vorhandene Prozentgehalt an Wasser 20 Proz. übersteige, dies einen Grund zur Unterhandlung zwischen Käufer und Verkäufer bilden solle.

3. daß Degras, welcher nicht innerhalb der obigen Bedingungen falle, der also gemischt oder künstlich hergestellt sein müsse, als Handelsdegras bezeichnet werden müsse und in keinem Falle als reiner Moellon bezeichnet werden dürfe.

4. daß es, vom analytischen Standpunkte aus betrachtet, gleichgültig sei, ob der Chemiker, wenn er es wünscht, den Degrasbildner und die harzähnliche Substanz getrennt (beide einzeln) bestimmt und den Gesamtbetrag dieser zwei Substanzen unter dem Titel „oxydiertes Öl und Degrasbildner" aufführt, oder in einer einzigen Operation die in Petroläther unlöslichen Fettsäuren bestimmt, die dann, mit dem Faktor 1,0526 multipliziert, das oxydierte Öl und den Degrasbildner insgesamt darstelle".

An diesen Feststellungen ist es zu bedauern, daß ein tätsächlich nicht existierender Unterschied zwischen harzähnlicher Substanz und Oxyfettsäuren noch immer gemacht wird. Im Sinne einer im Dienste der Industrie vorwärtsstrebenden Forschung ist es auch zu beklagen, daß der künstlich hergestellte Degras, ein Produkt langjähriger, technischer und wissenschaftlicher Studien, als eine minderwertige Ware bezeichnet wird; denn die praktischen Erfahrungen mit diesem Produkt und seine technische Verbreitung lassen es als vollkommen ebenbürtig neben den natürlichen erscheinen.

Technische Degrasanalyse.

Da die Vereinigung deutscher Degrasfabrikanten mit Recht an den Vorschlägen für die Degrasanalyse, die seitens der Kommission des Internationalen Lederindustrie-Chemikervereins gemacht wurden, einiges auszusetzen hatte und

---

1) Collegium 1906, 304.

die von Fahrion[1]) angegebenen Vorschriften für sich als bindend bezeichnet hat, so seien nur diese letzten wiedergegeben.

1. Wasser und Asche.

In einem offenen Platintiegel werden etwa 3 g Degras auf 1 mg genau abgewogen und das Wasser mit einer kleinen Bunsenflamme direkt weggekocht. Der Moment, in dem alles Wasser fort ist, kennzeichnet sich durch das Aufhören des Schäumens, durch ein spratzendes Geräusch und ev. noch durch das Aufsteigen eines leichten Rauchwölkchens. Bei einiger Übung ist der Moment so scharf zu fassen, daß Kontrollbestimmungen höchstens um 0,2 Proz. differieren.

Der zurückbleibende, wasserfreie Degras wird verascht. Die Bestimmung kann angesichts des geringen Aschengehaltes nicht sehr genau sein. Zur genauen Bestimmung werden mindestens 50 g Degras verascht. Zur Bestimmung des Eisens wird die Asche in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydiert und das Eisen jodometrisch bestimmt.

2. Freie Fettsäuren, Unverseifbares, Gesamtsäuren und Oxysäuren.

In einer außen nicht glasierten Porzellanschale von 100 ccm Fassung werden 2,5—3,5 g Degras abgewogen, 20 ccm 95 proz. Alkohols zugegeben, erwärmt und nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit $\frac{n}{1}$ oder $\frac{n}{2}$ Lauge titriert. Resultat auf Ölsäure (Mol.-Gew. 282) berechnet (freie Fettsäure).

Zu der neutralen Lösung werden 3 ccm 50 proz. wässrige Kalilauge gegeben und unter Umrühren zur Trockne verdampft. Die Seife wird in 50 ccm 50 proz. Alkohol gelöst und quantitativ in einen Scheidetrichter gebracht. Man schüttelt mit 25 ccm, dann zweimal mit je 15 ccm Petroläther (bis 70° vollkommen flüchtig) aus, indem man von einem zum andern Ausschütteln eine Stunde absitzen läßt. Die Petrolätherauszüge werden in einem zweiten Scheidetrichter vereinigt, mit 20 ccm 50 proz. Alkohols geschüttelt und nach einer Stunde der Waschalkohol mit der Seifenlösung vereinigt. Der Petrolätherrückstand stellt das Unverseifbare dar.

Die Seifenlösung wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in heißem Wasser gelöst und quantitativ in einen Scheidetrichter gespült, nach dem Erkalten mit 25 ccm Petroläther und 10 ccm etwa 20 proz. Salzsäure ordentlich durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Die petrolätherische Schicht hinterläßt nach dem Verdunsten die Gesamtfettsäuren.

Im Scheidetrichter bleiben die Oxysäuren, der Degrasbildner, zurück. Sie werden in warmem Alkohol gelöst, in einer Platinschale verdampft und gewogen und nach dem Veraschen abermals gewogen. Die Differenz ergibt die Oxysäuren. Der noch in der salzsauren Lösung enthaltene Teil kann gewonnen werden, indem die Lösung zur Trockne eingedampft, mit Alkali in höchstens 10 ccm Wasser gelöst und diese neue Lösung noch einmal mit Salzsäure und Petroläther ausgezogen wird.

Flüchtige Fettsäuren enthält der Degras im allgemeinen nur wenig. Die Summe der nach obigem Gange erhaltenen Resultate ergibt im allgemeinen 95—96 Proz. des Degras. Die Differenz zu 100 Proz. kann als Glyzerin und Verlust angesehen werden.

Für den angegebenen Analysengang, dessen Apparatur eine äußerst einfache ist — zwei Scheidetrichter, ein Wasserbad und einige Schalen —, sei noch bemerkt, daß das Wasserbad nicht stark kochen darf; ein Schäumen der Flüssigkeit läßt sich dann durch gelindes Blasen vermeiden. Läßt man die Schale noch eine Stunde nach dem Entweichen der letzten Dämpfe auf dem Wasserbad, so kann man sicher sein, das Lösungsmittel — auch Alkohol — vollständig beseitigt zu haben.

Zur Beurteilung der Analysenresultate bemerkt Fahrion:

„Der Wassergehalt liegt bei einem normalen Degras zwischen 15 und 20 Proz.; indessen kommen wesentlich höhere Wassergehalte auch vor, so bei dem aus den englischen Sämischgerbereien stammenden Sodoil in der Regel zwischen 30 und 40 Proz. Es kommt auch wasserfreies Sodoil in den

1) Collegium 1911, 53.

Handel, das indessen durch langes Kochen sehr dunkel, fast schwarz ist. Der sogenannte deutsche Weißgerberdegras, der als solcher kaum noch gehandelt wird, enthält 40—50 Proz. Wasser und darüber."

„Der Aschengehalt des reinen Degras ist gering; als obere Grenze kann 0,2 Proz. bis höchstens 0,3 Proz. gelten. Früher kamen Degrassorten im Handel vor, welche zur Erhöhung der Konsistenz Seifen enthielten und daher höhere Gehalte an stark alkalischen Aschen gaben. Der Weißgerberdegras enthält in der Regel 1—2 Proz. Asche, die hauptsächlich aus Glaubersalz und Gips besteht. Spuren von Eisen fehlen in keinem Degras. Simand gab an, daß ein Gehalt von 0,05 Proz. Eisenoxyd schon bedenklich sei. Ein solcher Gehalt ist aber unter Umständen ganz unschädlich, während unter anderen Umständen schon ein niedrigerer Gehalt, z. B. 0,03 Proz. Störungen mit sich bringt. Die Erklärung hierfür ist wahrscheinlich die folgende: Eisenseifen sind in überschüssigem Fett um so leichter löslich, je dünnflüssiger dasselbe und je höher die Temperatur ist. Solange sie im Degras gelöst sind und mit ihm rasch in das Leder einziehen, sind sie unschädlich. Wenn aber eine Entmischung eintritt, so bleiben die Eisenseifen beim Schmieren auf der Oberfläche des lohgaren Leders, wirken nunmehr in viel konzentrierterer Form auf den Gerbstoff ein und verursachen Dunkelfärbung und unter Umständen Verschmieren. Ursachen für eine solche Entmischung können u. a. beispielsweise sein eine starke Temperaturerniedrigung, eine zu niedrige Temperatur beim Schmieren, eine Übergerbung des Leders u. a."

„Die Trane enthalten meist 1—2 Proz. Unverseifbares; der Gehalt kann aber auch bei Dorschtranen bis 3 Proz. und bei Haifischtranen bis 5 Proz. und darüber steigen. Bei der Autoxydation, durch welche der Tran in Degras übergeführt wird, wird der Gehalt an Unverseifbarem kaum geändert; er steigt natürlich durch Zusatz von Mineralöl und Wollfett."

„Der Gehalt an Gesamtfettsäuren ist natürlich um so höher, je niedriger derjenige an Unverseifbarem und Oxyfettsäuren ist. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts durch Titrieren der alkoholischen Lösung hat wenig Zweck; man findet meist Werte um 300. Die Verseifungszahl des gesamten Degras ist nicht konstant; sie steigt mit der Intensität der Einwirkung der alkoholischen Lauge. Der Grund sind die Oxysäuren, welche außer der Carboxylgruppe noch andere, nur schwach saure Gruppen enthalten. Dagegen ist die Jodzahl der Gesamtfettsäuren von Wert, weil sie mit der Erscheinung des Ausharzens in einem gewissen Zusammenhang steht."

„Da der Gehalt an freien Fettsäuren in den Tranen schwankt, so tut er es auch im Degras, abgesehen davon, daß beim Degrasprozeß, wie bei jeder Fettoxydation, noch eine weitere Menge Glyzerin abgespalten wird. Wie die Jodzahl mit dem Ausharzen, steht die Säurezahl mit dem ‚Ausschlagen' in einem gewissen Zusammenhang."

Die Oxysäuren sind als Glyzeride im Degras enthalten. Sie sind das wesentlichste Moment, dem Knapp die Nachgerbung des lohgaren Leders zuschreibt.

Die Fabrikation des Degras

ist ursprünglich identisch mit der Sämischgerberei. Die in der üblichen Weise hergestellten Blößen (rohe, gereinigte, enthaarte und von den Enthaarungsmitteln befreite, tierische Häute) werden mit Tran gewalkt, auf Haufen geschichtet, einige Zeit liegen gelassen und dann abgepreßt. Bei diesem Lagern

erwärmen sich die Häute, bezw. der Tran und dieser nimmt aus der Luft Sauerstoff auf. Es muß daher für die nötige Luftmenge durch geeignete Schichtung und nötigenfalls Lüftung durch Umpacken gesorgt werden. Die Häute werden dann entweder zusammengeschlagen und mit Hilfe von Hölzern ausgewrungen oder ausgepreßt und das abfließende Öl, der Degras, gesammelt. Da die ausgepreßten Häute abermals Tran aufzunehmen imstande sind und ihm wiederum die gleiche Möglichkeit darbieten, sich zu oxydieren, so kann man diesen Oxydationsvorgang beliebig oft wiederholen. Und tatsächlich gibt es Anlagen, in denen die Häute so oft als Träger der Reaktion benutzt werden, bis sie unbrauchbar geworden sind. Statt den Degras aus den Häuten auszupressen, hat man ihn — namentlich in den Weißgerbereien Deutschlands — mit Lauge ausgewaschen und die gewonnene Seifenlösung dann mit Säure — meist Schwefelsäure — zersetzt. Das Produkt dieser Fabrikation, der sogenannte deutsche Weißgerberdegras, ist heute allerdings in seinem Werte als Handelsartikel bedeutend gesunken.

Die natürliche Degrasgewinnung ist mit Erfolg von der wissenschaftlichen Fabrikation abgelöst worden. Die Fabrikation scheint an sich einfach. Der Tran wird in kupfernen Kesseln erwärmt und mit Hilfe von Gebläsen verschiedener Konstruktion — häufig verwendet man das Rootsgebläse — Luft eingedrückt. Die Temperatur und die Dauer der Gebläsewirkung, bezw. die Sauerstoffmenge, also der Grad der Oxydation, hängt von der besonderen Art des verwendeten Tranes und der technischen Bestimmung des erwarteten Degras ab. Und hierin ruht die Schwierigkeit der Degrasfabrikation, die nur durch Erfahrung und genaue Kenntnis der Eigenschaften des Produkts und der gestellten Forderungen rationell gestaltet werden kann. Da das Wesentliche am Degras die Oxysäuren sind, so lag der Gedanke nahe, den Fabrikationsvorgang so zu leiten, daß möglichst viel hiervon im Endprodukt enthalten sei. Dieser Gedankengang in so allgemeiner Form ist aber falsch. Ein hoch oxydierter Degras kann durch Klebrigkeit und Zähigkeit zum Schmieren von Leder unbrauchbar sein. Es ist nicht schwer, Degras mit 15 Proz. und mehr Oxysäuren darzustellen, aber der Gerber würde mit einem derartigen Produkt nicht zufrieden sein. Man wird den durchschnittlichen Gehalt an Oxysäuren im Handelsdegras mit 6—10 Proz. annehmen können. Eine Fabrikationskontrolle ist hier durch die Bestimmung der Jodzahl der Fettsäuren gegeben, welche 100 nicht übersteigen soll.

Zu viel freie Fettsäuren können ebenfalls das Produkt unbrauchbar machen, indem sie nach dem Schmieren aus dem Leder wieder als ein feiner, weißer Belag heraustreten, „ausschlagen“. Fahrion gibt als obere Grenze für den Gehalt an freien Fettsäuren 20 Proz., auf Ölsäure berechnet, an.

Um bei diesen Fabrikationsschwierigkeiten stets sicher zu sein, daß das erhaltene Produkt die gewünschten Eigenschaften hat, ist es angebracht, durch Zusätze vom Mineralöl oder Wollfett, eine ausgleichende Wirkung auszuüben. Ein gutes Mineralöl kann einen zu zähen Degras gut brauchbar machen und Wollfett erhöht die Emulsionsfähigkeit beträchtlich. Im Übermaß zugesetzt sind beide Materialien schädlich. Daß sie beide den Gehalt des Degras an Unverseifbarem erhöhen, ist selbstverständlich. Dieser soll aber bei einem Moellon von 17 Proz. Wasser höchstens 6 Proz. und bei einem Moellondegras mit 20 Proz. Wasser höchstens 12 Proz. betragen. Diese Zusätze müssen natürlich den Preis beeinflussen und gegebenenfalls auch deklariert werden.

Der Vorteil der natürlichen Oxydation des Tranes vor der künstlichen liegt im wesentlichen in dem Vermeiden einer höheren Temperatur, die gewisse gute Eigenschaften verloren gehen lassen kann.

Es ist leicht erklärlich, daß bei der Kompliziertheit des Gebietes Degrasverfälschungen in Mengen auf dem Markt sind, die aus allen möglichen Abfallfetten zusammengeschmolzen werden.

III. Abfallfette.

Unter der Bezeichnung Abfallfette sind diejenigen Fette zu verstehen, deren Darstellung nicht das ursprüngliche Ziel einer Fabrikation, sondern eine Wiedergewinnung solcher Fette ist, die schon einmal einen Betrieb durchlaufen haben.

Dieser Begriff ist insofern zu erweitern, als auch einige Fettarten hinzuzurechnen sind, deren Gewinnung wohl auch nicht das ursprüngliche Ziel der Fabrikation ist, als Nebenproduktion aber deren Rentabilität erhöht. So müssen Leimfett, Abdeckereifett u. a. als Abfallfette bezeichnet werden, während Knochenöl nicht hinzugerechnet werden kann.

Ändert sich durch die wirtschaftlichen Bedingungen dieses Verhältnis, so muß ihm die Zugehörigkeit zu den Abfallfetten angepaßt werden. So ist der Degras in seinem Namen als Abfallfett gekennzeichnet und das erste derartige Produkt, dessen Verwertung rationell betrieben wurde, längst kein Abfallfett mehr, sondern das Ziel einer umfangreichen Fabrikation. Wir handeln ihn daher an besonderer Stelle ab[1]). Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Wollfett, das einerseits als Bestandteil der früher vernachlässigten Abwässer der Wollwäschereien zu den Abfallfetten gehört, andererseits als Grundlage einer eigenen Fabrikation für sich zu besprechen ist[2]).

Die Wiedergewinnung der Fette geschieht entweder ohne vorherige Veränderung oder nach einer chemischen Umsetzung. Im ersten Falle sind neben der am weitesten verbreiteten Methode der Extraktion vielerlei Verfahren in Anwendung, die im Gegensatz zu den chemischen als physikalische zu bezeichnen sind. Im zweiten Falle gliedern sich die Arbeitsmethoden in Fällungen mit Hilfe alkalischer Erden (basisches oder Fällungsverfahren) einerseits und Abscheidung der freien Fettsäuren mit Hilfe von Mineralsäuren (Säureverfahren) andererseits.

Die bei der Fettgewinnung aus Abfällen hinterbleibenden Rückstände werden ihres meist hohen Stickstoffgehalts wegen vielfach als Dünge- oder Futtermittel verwendet. Ihre Zusammensetzung schwankt außerordentlich und dementsprechend ihr Wert für den einen oder anderen Zweck. Ihre wirtschaftliche Bedeutung für das Gedeihen eines Unternehmens ist nicht zu unterschätzen[3]).

Ihrer chemischen Zusammensetzung und Herkunft nach lassen sich die Abfallfette einteilen in Öle und Fette. Diese sind in erster Linie Fette aus Wollwäschereien, Spinnereien, Appretur- und Färbeanstalten, dann aus den Abfällen der Schlacht- und Wirtshäuser usw. und aus den Abwässern der Städte — jene Maschinenöle, die teils als solche gesammelt werden, teils aus dem Kondenswasser der Fabriken und dem Bilgenwasser der Schiffe wiedergewonnen werden.

---

1) Vgl. Seite 403. — 2) Vgl. Seite 639ff. — 3) Vgl. dazu auch unter Ölkuchen Bd. II, S. 594ff.

Bei der Wiedergewinnung der Öle und Fette ist eine der Hauptschwierigkeiten in den zähen Emulsionen zu suchen, welche Filtrationen erfolglos und Extraktionen außerordentlich schwierig machen. Für die besonderen Fälle sind zahlreiche besondere Verfahren und Apparate vorgeschlagen und zum Teil in Anwendung. Ein Verfahren, welches recht allgemein brauchbar sein dürfte, ist von Bechold und seinen Mitarbeitern[1]) gefunden worden. Die fetthaltigen Rückstände werden nach ihm mit so wenig Lösungsmittel versetzt, daß keine Trennung der Schichten, sondern nur eine Verdünnung des Fettes stattfindet. Es läßt sich dann das auf solche Weise verdünnte Fett oder Öl abpressen oder abschleudern und der abgepreßte Rückstand mit größeren Mengen Fettlösungsmittel auswaschen oder extrahieren.

Wollschmelz- und Spicköle. Walkfett.

In den Wollwäschereien[2]) wird die Wolle mit Hilfe von Seifen von dem anhaftenden Wollschweiß und Schmutz befreit; die ablaufenden Seifenwässer bestehen also aus Seifen und Wollfett. In den Spinnereien, Färbereien und Appreturen wird die Wolle, ebenso wie die Baumwolle und die Seide, je nach ihrer Bestimmung mit Fett oder Seifen behandelt, und diese Fette werden zum weitaus größten Teile, nachdem sie ihren Zweck bei der Bearbeitung des Materials erfüllt haben, wieder durch Waschen entfernt. Bei dem steigenden Preise der Fette und der fetten Öle werden in neuer Zeit mit teilweise gutem Erfolge zu gleichem Zwecke die wasserlöslichen Mineralöle zugesetzt. Während sonst die Abwässer, abgesehen von dem abtropfenden Schmieröl der Maschinen, nur mit dem fetten Öl, bzw. dem Fett und dem Waschmaterial, d. i. Seife und neuerdings Benzol, Benzin, Spiritus, beladen sind, enthalten sie in diesem Falle auch beträchtliche Mengen von Mineralöl.

Die ungeheure, sich auf mehrere Millionen Kilo belaufende Menge Fett, die bei diesen Manipulationen von der Textilindustrie verbraucht wird, hat frühzeitig zu dessen Wiedergewinnung geführt. Schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts sonderte man die Fette aus den Seifwässern nach Zersetzung mit Schwefel- oder Salzsäure in der Wärme in Form einer rahmartigen, stark wasserhaltigen Masse ab, deren Reinigung beträchtliche Verluste an Fett und Bräunung des Materials infolge des Trocknens in der Hitze über freiem Feuer mit sich brachte.

Vohl[3]) lehrte in den sechziger Jahren diese Übelstände umgehen, indem er die Fette mit Chlorcalcium als Kalksalze niederschlug, aus denen er zuerst durch Destillation unter Zusatz von Kalk ein Fettgas, das Oleon, darstellte, dann, als das Oleon durch das Petroleum verdrängt wurde, durch Zersetzung mit Salzsäure die Fettsäuren in Freiheit setzte.

Die erhaltenen Kalkseifen wurden durch Pressen in groben Tüchern vom größten Teil des Wassers befreit, dann mit Salzsäure zersetzt und die Zersetzung durch Einleiten von Dampf beschleunigt. Der mit flüssigen Fettsäuren und anderen Zersetzungsprodukten beladene Dampf passierte eine Kühlschlange, dann einen mit Kalkwasser gefüllten Kasten, der mit der Feuerung in Verbindung stand, um alle übelriechenden flüchtigen Produkte zu verbrennen.

Schwamborn nahm statt Chlorcalcium Kalk, Daudenart und Verbert[4]) Ätzbaryt, den sie umständlich regenerierten. Bei diesen Verfahren

1) Dr. H. Bechold, E. Heimann, Schmick, Dr. Carl Voß, D.R.P. Nr. 300218 vom 1. 5. 1915. — 2) Vgl. auch Wollfett S. 639ff. — 3) Dingler p. J. 1858, **147**, 304. — 4) Deutsche Industrie-Ztg. 1874, 258; Dingler p. J. 1874, **213**, 362.

müssen sich die gebildeten Kalkseifen absetzen, um durch Seihen von der Hauptmenge des Wassers befreit und durch Ausbreiten und Lüften möglichst getrocknet zu werden, damit sie dann abgepreßt und in Ziegelformen (Suintern) gebracht werden können, in denen sie weiter verarbeitet werden.

Im Gegensatz dazu läßt Eduard Neumann[1]) in eine Lösung von gleichen Teilen Chlorcalcium und Wasser — je nach Fettgehalt der Abwässer 1 bis 2 Proz. — die fetthaltigen Wasser einfließen und erreicht durch die Bewegung eine sofortige Abscheidung der Kalkseifen in Form von Flocken, die suspendiert bleiben und in Pressen filtriert werden können. Er verbesserte dann das Verfahren[2]), indem er unter Rühren Kalkmilch in die frischen Abwässer gibt und durch Zufügen von schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Eisen oder ähnlichen Salzen eine Umsetzung hervorruft in die entsprechenden, unlöslichen Seifen und Gips. Die Reinigung der Wasser, auch von Farbstoffen, ist dabei momentan und energisch, so daß sie völlig klar aus den Filterpressen ablaufen.

Die gewonnenen Kalkseifen werden entweder mit Mineralsäuren zersetzt und die Aufarbeitung der Fettsäuren geschieht dann wie bei den sauren Verfahren, oder sie werden unmittelbar verarbeitet. Früher als Zuschlag zum Brennmaterial oder zur Leuchtgasfabrikation verwendet, werden sie jetzt destilliert oder nach Merz[3]) extrahiert. Die nach dem Neumannschen Verfahren aus Wollwäschereien in Form von Schlamm erhaltenen Seifen geben bei der trockenen Destillation neben Ammoniakwasser, das in bekannter Weise aufgearbeitet wird, ein dunkles Fett von butterartiger Konsistenz; der Destillationsrückstand findet als Düngemittel Verwendung. Das Fett läßt sich rektifizieren in ein dünnflüssiges, helles und ein dickflüssiges, bei niederer Temperatur kristallinisches Öl, das durch Tonfilter filtriert, sich in einen wachsartigen Körper und ein rotgelbes Öl scheidet. Der wachsartige Körper, Wollwachs, wird ähnlich dem Paraffin gereinigt und kann zur Kerzenfabrikation dienen, während das rotgelbe Öl, nach Entfernung der Harze und Säuren, ebenso wie das helle zur Herstellung konsistenter Maschinenöle geeignet ist.

Die in Form fester Kuchen gewonnenen Seifen der Walkereien werden mit der entsprechenden Menge Ätznatron, Ätzkali oder deren Karbonaten durch überhitzten Dampf bis zur Seifenleimbildung abgekocht und die Seifen ausgesalzen.

Graff[4]) modifizierte das Fällungsverfahren dadurch, daß er statt mit neutraler mit saurer Chlorcalciumlösung arbeitete. Der aus der Pottasche und dem Chlorcalcium gebildete kohlensaure Kalk wird dadurch sofort in Chlorcalcium übergeführt, so daß die Ablauge ohne weiteres wieder zu benutzen ist, und gleichzeitig begünstigt die Entwicklung der Kohlensäure durch den Auftrieb die Abscheidung des Fettes.

Bei den sauren Verfahren werden die Fette nach der Zersetzung der Seifen mit Mineralsäuren abgeschieden. Im allgemeinen werden Schwefelsäure und Salzsäure dazu genommen. Um bei Anwesenheit von Schwefelalkalien den auf diese Weise sich entwickelnden, übelriechenden Schwefelwasserstoff zu vermeiden, hat sich die Norddeutsche Woll- und Kammgarnspinnerei in Bremen die Verwendung von schwefliger Säure schützen lassen[5]). Die Verarbeitung der Wässer geschieht entweder ohne vorherige Reinigung oder nachdem sie mit Drahtsieben von Haaren, Fäden usw. befreit sind. Auch kann durch Behandlung mit Schwefelalkalien oder Chromsäure, oder mit beiden nacheinander, eine Zerstörung der Farben und eine nicht unbedeutende Aufhellung des Fettes erreicht werden.

---

1) D. R. P. Nr. 277 vom 15. 7. 1877. — 2) D. R. P. Nr. 11112 vom 14. 12. 1897. — 3) Vgl. auch ds. Hdb. Bd. I, S. 624. — 4) D. R. P. Nr. 41557 vom 16. 9. 1886. — 5) D. R. P. Nr. 55056 vom 15. 6. 1890.

Auf diese Weise gewinnen Gawalowsky und Kufy[1]) aus dem stark wasserhaltigen Fettschlamm, der Poudrette, durch zweimalige Reinigung mit saurem, 17° bis 20° warmem Wasser ein salbenartiges Produkt, das sie durch Pressen oder durch Erhitzen in Trichtern, deren Ausflußröhren mit Glaswolle u. ä. verstopft sind, entwässern, dann durch langsames Abkühlen auf 10° bis 12° in Ölsäure und Stearinsäure trennen und schließlich mit Marmorwasser waschen und abermals trocknen. Die Menge der Säure richtet sich nach dem Alkaligehalt der Waschwässer und schwankt bei Anwendung von 66grädiger Schwefelsäure zwischen $^1/_2$ und 1 Proz. Die so ausgeschiedene Poudrette, die selbst etwa 2 bis 3 Proz. der Wässer entspricht, liefert dann entwässert, erst kalt, dann warm gepreßt, geklärt, von Mineralsäuren befreit und eventuell mit chromsaurem oder chlorsaurem Kali und Schwefelsäure gebleicht, etwa 20 Proz. Fettsäure. Zur Entfärbung der aus den Seifenwässern von Färbereien und Druckereien gewonnenen Fettsäuren schlugen Planowsky und Philippoff[2]) vor, sie mit Eisen oder Zink bis

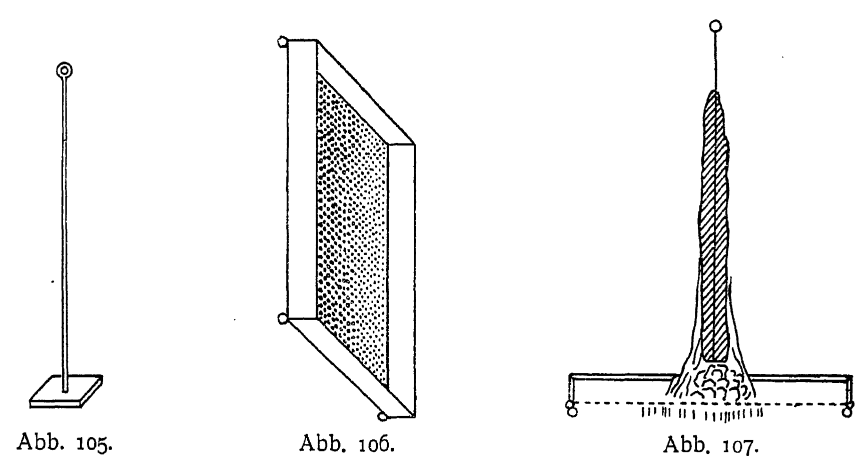


Abb. 105. Abb. 106. Abb. 107.

zur vollständigen Reduktion der Farbstoffe zu behandeln, die Reduktionsprodukte zu sulfurieren und aus den Fettsäuren auszuwaschen.

Während die basischen Verfahren mit geringen Unkosten eine gute Reinigung der Abwässer leisten[3]), sind sie unbequem durch die räumlich große Anlage und durch die Schwierigkeit, die rechten Massen der Zusätze zu erkennen. Die sauren Verfahren scheiden bei einem Überschuß von Säure und Erwärmung sämtliche Fettstoffe ab, reinigen jedoch die Fette kaum, so daß Schmutzteile und Farbstoffe vielfach anhaften und bieten bei der Entwässerung große Hindernisse.

Den letzten Übelstand sucht C. C. Schroers[4]) dadurch aufzuheben, daß er in das Bassin, in dem die noch bis zu 70 Proz. Wasser enthaltenden Fettsäuren gesammelt werden, Platten legt, die durch eine mit einer Öse versehenen Stange gehoben werden können und die Temperatur dann bis unter 0° sinken läßt. Die ganze Masse erstarrt hierbei völlig. Die Platten werden herausgehoben und mit ihnen die erstarrten Fettsäuren. Bei dem nun allmählich eintretenden Auftauen trennt sich das Wasser schnell und leicht vom Fett. Durch einen Siebkasten fließt das Wasser ab, während sich das noch feste Fett auf dem Sieb ansammelt. (Siehe Abb. 105—107.)

1) D. R. P. Nr. 7338 vom 7. 8. 1878. — 2) D. R. P. Nr. 212708 vom 26. 2. 1908. — 3) Dingl. p. J. 1870, **195**, 173, ref. Deutsche Industrie-Ztg. 1870, 577. — 4) D. R. P. Nr. 38465 vom 17. 11. 1885.

Die beiden Arten der Wiedergewinnung anhaftenden Mängel führten zu einer Reihe von physikalischen Methoden und zu Kombinationen dieser mit der Ausscheidung durch Säuren.

Kleemann[1]) erzielte eine schnelle Abscheidung dadurch, daß er den verseiften oder unverseiften Fettschlamm durch Rühren mit Benzin emulgierte und, ohne das Rühren zu unterbrechen, in kleinen Mengen 2 bis 3 Proz. konzentrierte Schwefelsäure zugab. Nachdem alle Schwefelsäure zugefügt ist, wird noch ein Weilchen gerührt, dann das Rührwerk abgestellt, wonach in einigen Minuten klare Abscheidung der Fettlösung erfolgt, die durch Destillation vom Lösungsmittel befreit wird.

Ein anderes Prinzip bringt Griffin[2]) zur Anwendung. Er konzentriert die Abwässer durch Eindampfen und fügt dann etwa 20 Proz. solcher Stoffe hinzu, die durch starke Porösität ein großes Aufsaugevermögen haben. Dadurch, daß er Materialien wählt, die gleichzeitig saurer Natur sind, erreicht er eine Zerlegung der Emulsion und Trennung des Wollfetts von Ammoniak und der Pottasche. Die Masse wird ordentlich durchgearbeitet, in Pfannen trocken gedampft und nun entweder heiß gepreßt oder extrahiert. Der Rückstand ist besonders bei Anwendung des von ihm vorgeschlagenen, sauren phosphorsauren Kalkes ein ausgezeichnetes Düngemittel.

Ähnlich ist der Gedanke, den Vial[3]) seinem Verfahren zugrunde legt. Auch hier wird durch Eindampfen eine möglichste Konzentration des durch die Zersetzung mit Schwefelsäure entstandenen Magmas herbeigeführt. Als Extraktionsmittel dient hier aber Fett, und zwar in erster Linie Wollfett. Das Magma wird in doppelwandigen Kesseln auf etwas über 100° erwärmt und etwa die gleiche Menge geschmolzenes Wollfett zugegeben. Es wird dauernd gerührt bis die Verdampfung aufhört. Die Verunreinigungen fallen nieder, und man kann ein klares, rohes Wollfett abschöpfen, das zu 68 bis 70 Proz. verseifbar ist und zum größten Teil aus Ölsäure und anderen Fettsäuren besteht.

Im Gegensatz zu diesen Verfahren nützen John Smith & Sons Lmtd. & Walter Leach[4]) in Bradford den Unterschied der Dichtigkeit des Wollfetts und der seifenhaltigen Alkalilösung aus, den sie durch Eindampfen auf ein Zehntel bis ein Zwanzigstel des ursprünglichen Volumens der Abwässer bis 0,916 für Fett und 1,4 für die Alkalilösung steigern können. Durch Abschleudern trennen sie Fett und Alkalilösung, welch letzte völlig eingedampft und kalziniert wird.

Den Fehler der früheren Verfahren, daß die bei der Zersetzung mit Säuren aus den alkalischen Flüssigkeiten stets freiwerdende Kohlensäure sich in kleinen Bläschen an die Schmutzteile setzt und diese mit in das Fett trägt, vermeidet Braun[5]) dadurch, daß er die noch unzersetzte Lauge eine Absatzzentrifuge passieren läßt, um Schmutz und Fett zu trennen. Dann erst findet, bei gereinigten Seifenwässern unmittelbar, die Zersetzung mit Säure statt. Das so gewonnene, rohe Wollfett wird mit kaltem Wasser so lange geknetet, bis es eine innige Emulsion gebildet hat und das abfließende Wasser so rein wie das zufließende ist. In der Wärme zerlegt, abgehoben, zur weiteren Reinigung geschmolzen, abgeschleudert, gelöst, abgedampft und abermals mit Wasser durchgeknetet, erhält man eine Vereinigung von reinem Wollfett mit Wasser, Lanolin[6]). Die Trennung der verseifbaren Fette und Öle von den unverseifbaren Ölen geschieht nach dem Verfahren von Dr. Carl Stiepel[7]) durch möglichst vollständige Verseifung, Trocknung der Masse und Destillation mit überhitztem Dampf bei 200°, wobei das unverseifbare Öl destilliert, so daß die verbleibenden reinen Seifen für sich verarbeitet werden können. Ein anderes Verfahren desselben Erfinders[8]) schlägt die gesamte Fettsubstanz durch möglichst vollkommene Verseifung als Kalkseife nieder und nützt nun das Lösungsvermögen der Halogenwasserstoffe für diese Kalkseifen aus, indem die gesamte Kalkseife mit einem der im Handel befindlichen Halogenwasserstoffe extrahiert wird. Das Verfahren eignet sich nicht nur für die Wiedergewinnung der Fette in der Textilindustrie, sondern auch bei Abwässern.

Die starken Emulsionen, welche der Aufarbeitung der Seifen fast überall Hindernisse bereiten, führt Dr. René Cavel zum Teil auf leichte Sulfurationen zurück,

1) D. R. P. Nr. 74646 vom 30. 10. 1892. — 2) D. R. P. Nr. 66754 vom 3. 5. 1892. — 3) D. R. P. Nr. 99953 vom 18. 8. 1897. — 4) D. R. P. Nr. 113894 vom 31. 1. 1899. — 5) D. R. P. Nr. 22516 vom 20. 10. 1882. — 6) Weiteres über Lanolin dieser Bd., S. 645 ff. — 7) D. R. P. Nr. 293167 vom 11. 2. 1911. — 8) D. R. P. Nr. 305768 vom 6. 8. 1915.

welche die Verwendung der Schwefelsäure mit sich bringe. Er vermeidet daher[1]) deren Anwendung, zersetzt mit anderen Säuren oder sauren Salzen in ganz geringem Überschuß und hebt die Emulsionsbildung dadurch vollends auf, daß er eiweißhaltige Bäder (z. B. Bastseifen) zugleich mit gerbstoffhaltigen (z. B. Extrakt-haltige Schwarzbäder) verarbeitet oder entsprechenden Zusatz macht, um die Schutzkolloidwirkung zu beseitigen.

Nach einem Verfahren von Baudot[2]) werden die Gewebe zur Wiedergewinnung der Öle, Fette und Fettsäuren zwischen den Elektronen eines sodaalkalischen Bades hindurchgeführt und die Seifen unter Aufspritzen geringer Wassermengen zwischen Walzen ausgepreßt.

Je nach ihrer Zusammensetzung und Reinheit werden die aus den Abwässern gewonnenen Fette benannt und verwendet. Das Fett aus den Wollwäschereien kommt als Wollfett in den Handel, dasjenige aus den Tuchfabriken, Färbereien usw. als Walkfett. Die festen Säuren, Walkfettstearin, werden in der Kerzenfabrikation, die flüssigen, Walkfett, Walksäure, Walkfettoleïn, zur Seifensiederei genommen. Je nach Herkunft und Zubereitung[3]) ist das Produkt bald hell oder bräunlich, schwach riechend, ziemlich frei von Schmutz und zufriedenstellend bezüglich der Festigkeit, bald dunkelbraun bis schwarz (Schwarzöl, blackoil), stark wasser- und schmutzhaltig. Da es freie Säuren enthält, greift es Schmiedeeisen und Kupfer an und ist daher nur in gußeisernen Kesseln zu bearbeiten. Soll es gereinigt werden, um zu besseren Seifen verwendet werden zu können, so geschieht dies durch Destillation[4]) mit überhitztem Wasserdampf. Dazu müssen vorher die noch enthaltenen Neutralfette mit Alkali verseift und die heiß gelösten Seifen mit Säure wieder zersetzt werden. Nach der Trennung von Säure bzw. Salz und Fett, die durch Einblasen von Dampf beschleunigt werden kann, wird die Fettschicht in einem Vorwärmer völlig vom Wasser befreit, um ein Schäumen und Steigen bei der dann folgenden Destillation zu vermeiden. Das getrocknete Fett wird dann aus gußeisernen Blasen destilliert, indem man allmählich anheizt, bei etwa 150° überhitzten Dampf zuführt, und die Temperatur bis auf 250° steigert, ohne sie über 280° kommen zu lassen. Die Dämpfe kondensieren sich in der Vorlage teils unmittelbar, teils durch Anwendung irgendwelcher Kondensationsvorrichtungen (Kühlschlangen u. ä.). Was nicht kondensiert wird, wird in die Feuerung geleitet.

Für sich allein werden indessen auch die destillierten Walkfettsäuren niemals zur Seifenfabrikation verwendet, da sie schwammige Seifen geben, denen der eigentümliche Geruch des Ausgangsmaterials noch anhaftet (vgl. Bd. III). Nach Eberz[5]) besteht die geeignetste Methode, Walkfett, das stark gefärbt ist und viele Schmutzteile enthält, zu reinigen und zu verseifen, darin, daß man 15 bis 20grädige oder auch noch stärkere Lauge mit einem Zusatz von etwa 8 Proz. Kochsalz versetzt (auf die Fettmenge berechnet) und zum Kochen erhitzt. Hat man Unterlauge zur Verfügung, so verstärkt man diese und fügt dazu das Salz. In die siedendheiße Lauge gibt man das Walkfett, läßt es schmelzen und krückt Lauge und Fett zusammen. Die Schmutz- und Farbstoffe setzen sich dabei zu Boden und lagern sich gut ab.

Die Verwendung solcher Seifen als Textilseifen ist einwandsfrei; zu anderen Zwecken müssen sie entsprechend korrigiert werden und können im allgemeinen nur als Zusatz Verwertung finden.

---

1) Schweiz. Pat. Nr. 78280 vom 12. 2. 1918. — 2) D. R. P. Nr. 179342 vom 3. 4. 1904. — 3) Eberz, Seifens.-Ztg. 1906, **33**, 162. — 4) Vgl. auch Stearinfabrikation, Bd. III. — 5) Seifens.-Ztg. 1906, **33**, 162, 177.

Fett aus Putzwollen, Entfärbungspulvern, Lederabfällen.

Die außerordentliche Preissteigerung auf dem ganzen Fettmarkt brachte es mit sich, daß nicht nur dort, wo die Möglichkeit vorhanden war, den Verlust von so großen Massen Fett zu vermeiden, wie bei der Textilfabrikation, die Industrie sich bereit fand, die Wiedergewinnung der Fette aufzunehmen, sondern daß sie auch da, wo verhältnismäßig geringe Mengen sich an einem Ort sammeln, den wertlosen Abfall aufkaufte und auf das wertvolle Fett verarbeitete. Im wesentlichen sind es drei verschiedene Abfälle, die hier als Ausgangsmaterialien in Betracht kommen: die Putzwollen, die Entfärbungspulver und die Lederabfälle, hauptsächlich die sog. Blanchierspäne.

Um aus den Putzwollen und Putzlappen die Fette wiederzugewinnen, sind bei einer einfachen Extraktion erhebliche Mengen von Extraktionsmitteln und eine ziemlich langandauernde Arbeit nötig. Die Wirtschaftlichkeit solcher Betriebe ist daher meist zweifelhaft, zumal eine äußerst schwer zu überwindende Emulsionierung die Abscheidung höchst lästig macht. Eine bessere Verarbeitung der benzolischen o. ä. Lösung erreicht ein Verfahren von Erwin Sack[1]) durch Rühren mit dem gleichen Volumen einer verdünnten (5—10 proz.) Alkalilösung. Durch Ausflockung der Metallhydroxyde und der Seifen — gegebenen Falles nach Zusatz von etwas Pflanzenöl — scheidet sich die Öllösung ab, und kann abgelassen werden. Eine Klärung mit Gips o. a. Fällungsmitteln macht sie nach einigen Stunden leicht filtrierbar, so daß ihrer Destillation keine Schwierigkeit mehr im Wege steht.

Ein Verfahren von Lommatzsch[2]), der eine besonders konstruierte Zentrifuge vorschlug, findet wegen der technischen Schwierigkeiten, der Unmöglichkeit des Ausdämpfens und der Lösungsmittelverluste keine Anwendung. (Vgl. auch Bd. I, Extraktion. Vgl. auch Extraktion durch Zentrifugieren Bd. I, S. 717 und Zentrifugieren Bd. I, S. 565.)

Hermann Soa[3]) benutzte heißes Wasser bzw. Dampf. Die Wolle wird in einem Siebkasten, der auf drehbarer Achse sitzt, mit Wasser und Dampf gewaschen und das oben schwimmende Fett durch einen oberen, das Schmutzwasser durch einen unteren Hahn entfernt, während die Wolle durch Zentrifugieren getrocknet wird.

Bei fester Packung erleiden die Putzwollen erhebliche Selbsterhitzung. Die teer- und harzartigen Anteile beginnen sich zu zersetzen und das Öl wird beweglicher. Dies nützt Dr. K. Mönkeberg[4]) aus, indem er einen großen Teil der nun flüssigen Schmiermaterialien abpreßt und durch das abgepreßte Putzmaterial nun in einem Zylinder, abwechselnd mit Schichten gekörnter Knochenkohle und gebrauchter Lohe gepackt, ein Lösungsmittel hindurchdestilliert. Johannes Honegger[5]) bewirkt die Pressung und Entölung des Materials durch den Heizdampf vermittels eines Kolbens, der in einem das Material enthaltenden Zylinder gleitet.

Noch schwieriger gestaltet sich die Entfettung bei schlammartigen Materialien. Die Floating Metal Company[6]) versuchte sie dadurch zu erreichen, daß sie den Schlamm mit einer Flüssigkeit, z. B. Wasser, durchrührt und der Wirkung eines Luft- oder anderen Gasstromes aussetzt. Der Druck des Gases braucht nur den Druck der Flüssigkeitssäule zu überwinden. Die

1) D. R. P. Nr. 265198 vom 7. 10. 1911. — 2) D. R. P. Nr. 50989 vom 3. 5. 1889. — 3) D. R. P. Nr. 72242 vom 12. 3. 1893. — 4) D. R. P. Nr. 42520 vom 20. 3. 1887. — 5) Österr. Pat. Nr. 74667 vom 15. 3. 1917. — 6) D. R. P. Nr. 90143 vom 6. 12. 1895.

auf diese Weise an die Oberfläche getragenen Öltröpfchen werden abgehoben oder abgeschwemmt.

Holde und Allen[1]) beschäftigten sich mit demselben Problem zur Entfettung der Entfärbungspulver, die nicht unbeträchtliche Mengen der durch sie gebleichten Öle enthalten. Sie schieden durch Behandlung mit Wasser unter Druck im Autoklaven bei höheren Temperaturen das Fett ab, wobei sich die verseifbaren Fette in Glyzerin und Fettsäure spalten. Die Trennung wird erleichtert durch Einschluß des Pulvers in einen Sack[2]). Die Huilerie et Savonnerie de Lurian[3]) sucht den gleichen Zweck dadurch zu erreichen, daß die Erden mit Salzwasser versetzt und auf 85° erwärmt werden; nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und nachfolgenden Zusatz von Soda wird das Öl an die Oberfläche getrieben. Wesentlich ist die Innehaltung der Temperatur.

Hier sei auch noch das Verfahren von Giacomo Bottaro[4]) genannt, der die die wäßrigen Erdalkalikarbonate oder -Sulfite in fester Form enthaltenden fetthaltigen Emulsionen dadurch bricht und zur Verarbeitung geeignet macht, daß er durch Einleiten von Kohlensäure, bzw. schwefliger Säure die löslichen sauren Salze herstellt.

Weniger Schwierigkeit bereitet die Wiedergewinnung des Fettes aus den Lederabfällen, die bei geeigneten Methoden vollständig extrahiert werden können. Je nach der Herstellung schwankt der Gehalt des Leders an Fett von den nahezu fettfreien Sohlledern bis zu den mit Fett gegerbten und den durch Einbrennen des Fettes oder durch intensiv betriebenes Einschmieren um die Hälfte des Eigengewichts vermehrten Ledern. Da die Extraktion der Blanchierspäne im allgemeinen schwieriger ist, als diejenige anderer Abfälle — Leßlowsky[5]) will sie ebenso wie die Abfälle der Schuhfabrikation durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewinnbringend entfetten —, so werden sie meist gemischt, obwohl die ersten ein helleres, gegebenenfalls vollständig verseifbares und sehr stearinreiches Fett liefern. Löb[6]) fand daher für das aus Lederabfällen gewonnene Fett, für das er zum Unterschied von den Lederschmiermaterialien, den Lederfetten, die Bezeichnung „Lederextraktionsfett" vorschlägt, ziemlich konstante Eigenschaften, nämlich dunkle Farbe, charakteristischer an Gerberlohe erinnernden Geruch, bei gewöhnlicher Temperatur noch fest, oder wenigstens leicht erstarrend, größere Mengen unverseifbarer Bestandteile und ziemlich viel freie Fettsäuren.

Tabelle 68. Kennzahlen von Lederabfallfetten.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Säurezahl	—	—	—	—	—	85,7	—	73,7	—
Verseifungszahl	171	177,4	171	164	171	170,1	165	170,6	170,4
Ätherzahl	—	—	—	—	—	84,4	—	96,9	—
daraus: Glyzerin	—	—	—	—	—	4,61	—	5,30	—
Unverseifbares	14,5	11,1	12,5	15,0	14,0	—	15,3	—	15,0
Titer	31°	32°	—	—	—	31°	—	—	—
Jodzahl	—	—	—	—	—	—	—	—	62,3
Verseifungszahl der Fettsäuren nach Abscheidung des Unverseifbaren	—	200	—	—	198	195	—	—	—

1) D. R. P. Nr. 106119 vom 29. 11. 1898. — 2) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 743 unter Reinigung der Fette. — 3) Österr. Pat. Nr. 57626. — 4) D. R. P. Nr. 209749 vom 7. 11. 1914. — 5) Österr. Pat. Nr. 6765 vom 1. 9. 1901. — 6) Chem.-Ztg. 1906, **30**, 935.

Das so hergestellte Fett hat den Hauptvorzug, mit Wasser außerordentlich beständige Emulsionen zu bilden, weshalb es als Lederschmiere gut verwertet werden könnte. Es kommt oft mit reichlichen Mengen Wasser, bis 25 Proz., versetzt in den Handel und zeigt dann eine bei weitem günstigere Farbe, als es ursprünglich besitzt; denn mit den bewährtesten Bleichmitteln selbst ist die Dunkelheit dieser Fette kaum aufzuhellen. Um die Emulsion aufzuheben, muß man sie heiß mit Schwefelsäure und Kochsalz längere Zeit rühren und dann einen Tag absitzen lassen oder zentrifugieren. Mit Recht warnt Löb daher namentlich die kleinen Seifensieder, die ihre Materialien nicht untersuchen lassen, vor diesem Produkt; der oft hohe Gehalt an Mineralölen, die durch die freien Fettsäuren bedingte geringe Ausbeute an Glyzerin und die dunkle Farbe lassen es selbst bei Berücksichtigung des billigen Preises für die Seifenfabrikation von recht geringem Wert sein. Erkennbar ist es meist am Geruch. Geschickt mit anderen Fetten, namentlich Knochenfett, versetzt, ist analytisch der erhöhte Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen meist der einzige Anhaltspunkt für die Beurteilung solcher Fette, oftmals auch nur der Geruch, der freilich auch noch durch andere Fettsäuren künstlich verdeckt wird. Durch Destillation erhält man ein lichteres und auch zur Seifenfabrikation brauchbares Produkt, dessen Gehalt an Unverseifbarem indessen auch wieder störend wirkt. So fand Löb[1]):

	I	II
Verseifungszahl . .	144	—
Unverseifbares . .	28 Proz.	13,5 Proz.
Erstarrungspunkt .	34°	—

Da die Fettsäuren für sich allein nicht kristallisieren und schwierig destillierbar sind, so mischt man sie[2]) mit der 4,5 bis 6 fachen Menge Fettsäure, die aus reinem Talg oder Knochenfett gewonnen ist. Sie destillieren dann leichter, hindern weder die Kristallisation noch das Pressen und werden mit dem guten Material voll bezahlt.

Es sei hier erwähnt, daß die Schwierigkeit der Aufarbeitung bei den meisten Abfallfetten darin begründet ist, daß sie kein einheitliches Material darstellen. Die Aufarbeitung der Reinigungsrückstände, wenn solche vorliegen, ist bedeutend weniger mühselig. So liefern die Reinigungsrückstände beispielsweise des Baumwollsaatöls nach Longmore[3]) hellfarbige Seifen oder Fettsäuren durch eine einfache Oxydationsbleiche.

Leimfett.

Die Abfälle der Lederleimfabrikation enthalten das Fett in Form von Kalkseifen, die während des Leimsiedens als gelbbrauner Schaum gewonnen werden. Sie riechen unangenehm charakteristisch, oft stark nach Ammoniak und enthalten wechselnde Mengen, bis zu 40 und 50 Proz., Fett. Die Abscheidung dieses Fettes geschieht völlig analog dem bei der Aufarbeitung der Walkwässer angegebenen Verfahren. Eine Extraktion mit Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff oder Äther wird durch die umhüllenden, leimartigen Substanzen außerordentlich behindert. Daher werden die Abfälle[4]) mit Wasser und Schwefelsäure kochend zersetzt — im Mittel auf etwa 100 kg Abfall 5 l Wasser

1) Löb, Chem. Ztg. 1906, **30**, 935. — 2) Donelly, Chem.-Ztg. 1907, **31**, 499. — 3) D. R. P. Nr. 29447 vom 11. 12. 1883. — 4) Vohl, Dingl. p. J. 1867, **185**, 465.

mit 10 Proz. Säure von 48° Bé — bis das Fett oben schwimmt und kein Aufbrausen mehr erfolgt, und die Masse dann durch Pressen entfettet[1]). Extrahiert man das Fett, so ist man genötigt, das Lösungsmittel durch Dampf zu entfernen. Durch die hohe Temperatur wird das Leimgut stark geschädigt. Daher haben Eugen Bergmann und Theodor Berliner vorgeschlagen[2]) nach der Fettextraktion, wie bei Ölfrüchten, Wasser in die Behälter zu lassen und so vollständige Entfettung und Entfernung des Lösungsmittels zu bewirken. Nach dem Verfahren von Gottfr. Napp[3]) werden die in den Leimsiedekesseln verbleibenden Rückstände solange mit Ätzkalk oder Ätzbaryt gekocht, bis alle Gewebe in Lösung gegangen sind und die einzelnen Bestandteile dann durch Schlämmen voneinander getrennt.

Fett von Abdeckereien u. a. Abfällen.

Die Fettgewinnung aus Kadavern wurde bereits im I. Bande, S. 702 ff. ausführlich behandelt. So gewonnenes Fett wird heute niemals für Speisezwecke benutzt, doch haben sich früher einige Erfinder mit diesem Problem beschäftigt und dadurch im Publikum starke Vorurteile gegen künstliche Speisefette erzeugt.

Alfred Jean Huët[4]), Paris, ließ sich ein Verfahren zur Gewinnung von Speisefett aus den animalischen Abfällen der Schlächtereien u. ä. patentieren, das folgendermaßen verläuft: die Abfälle werden nach gründlichem Auswaschen und Eindampfen bis zur breiigen Konsistenz, die Schlachthausfette und der Rohtalg direkt, in einem Reservoir mit Aluminiumchloridlösung von 10° Be' 24 Stunden mazeriert und desinfiziert. Sie werden dann herausgenommen und der Brei abgepreßt. Da ihnen durch das Aluminiumchlorid die Gärungsfähigkeit genommen ist, so können sie aufbewahrt werden, ohne zu faulen. Um das Abfließen zu erleichtern, wird der Brei mit 1 bis 2 Proz. Stroh gemengt, dann in 15 bis 20 cm hoher Schicht auf Platten gebreitet, die übereinander geschichtet einen Druck auf ihre Unterlage ausüben, der durch Pressen erhöht werden kann. Auf 100° erwärmt, fließt zuerst reiner Talg ab, dann ein Gemisch von Talg und Gelatine, das in heißen Pressen völlig abgedrückt wird.

Die bei der Aufarbeitung von Fischabfällen auftretenden Emulsionen werden durch Gaszufuhr nach einem Verfahren von Eugene Riley Edson[5]) aufgehoben. Das Gas wird durch Arme zugeführt, die als Rührer ausgebildet sind und als Schäler die Kesselwand bestreichen, durch geeignete Apparatur wird für Gleichmäßigkeit des Luftdrucks Sorge getragen. Auf diese Weise wird das Aufsteigen des Fettes an die Oberfläche erleichtert[6]).

Sehr wesentlich für eine gute Ausbeute an Fett ist naturgemäß, daß das Fett nicht durch den Schutz der Gewebe der Extraktion entzogen wird. J. A. Mörch[7]) zerreißt das Gewebe mechanisch und unter Druck und legt auf solche Weise die Fettkörperchen frei. Die ganze Masse wird dann je nach der Art des Fleisches oder des Fettes mit warmem oder heißem Wasser behandelt und das Fett oben abgeschöpft.

1) Leblanc fréres, D. R. P. Nr. 23779 vom 28. 10. 1882. — 2) D. R. P. Nr. 165235 vom 21. 10. 1903. — 3) D. R. P. Nr. 226631 vom 26. 1. 1909. — 4) D. R. P. Nr. 19011 vom 13. 1. 1882. — 5) D. R. P. Nr. 149613 vom 26. 8. 1902 und D. R. P. Nr. 139969 vom 26. 8. 1902. — 6) Vgl. auch Fettgewinnung aus Seetieren Bd. II, S. 616 ff. — 7) Norw. Pat. vom 3. 1. 1905; Seifens.-Ztg. 1906, **33**, 306.

Dem gleichen Zweck dient der von Charles Storey Wheelwhrigt und John Thomas Fiske jr. gebaute und besonders für die Fettgewinnung aus Eingeweiden bestimmte Apparat[1]). Er besteht aus einem Zylinder, der, mit Durchlaßöffnungen versehen, im Innern eine bis dicht an die Zylinderwand reichende Transportschnecke trägt. Der durchlochte Zylinder ist seinerseits von einem mit Dampf heizbaren Behälter umgeben, der durch Rohrleitungen mit Sammelbehältern in Verbindung steht. Die Rohmaterialien werden unten in den Zylinder gefüllt und durch die Schnecke nach oben transportiert. Dabei wird das durch den Dampf flüssig gehaltene Fett von der Schnecke durch die Löcher des Zylinders in den Außenmantel gepreßt, von wo es in das Sammelbassin gesaugt wird. Die festen Rückstände werden durch die Schnecke bis oben an den Apparat gehoben, von wo sie in einen anderen Sammelbehälter gelangen.

Ein Verfahren zur Fettgewinnung aus den Leibern von Bakterien[2]) ist bereits bei den pharmazeutischen Fetten besprochen worden. Wesentlich wichtiger dürften die neueren Verfahren der biologischen Fettgewinnung sein. Dr. Paul Lindner[3]) bevölkert das fetthaltige Gut mit Kleintieren, welche gemästet werden, um darauf zerrieben und entfettet zu werden. Der Kriegsausschuß für pflanzliche und tierische Öle und Fette, G. m. b. H.[4]), erweiterte diese Art der Fettgewinnung, indem er auch pflanzliche Mikroben benutzt, z. B. Oidium, Sachsia, Sudomycesarten.

Über die Aufarbeitung der Küchen- und Straßenabfälle auf Fett berichtet B. Terne[5]); er empfiehlt die Entfettung durch Extraktion mit darauffolgender Entwässerung des Rückstandes. Bei diesem Vorgehen soll eine Ausbeute von durchschnittlich 3 Proz. eines schwarzen Fettes erzielt werden, das sich zu Wagenschmieren eignet und leicht reinigen lassen soll, und dann auch zur Seifenfabrikation verwendet werden kann. Der getrocknete Rückstand, der 17 Proz. des Rohmaterials beträgt, enthält 3 bis 4½ Proz. Ammoniak, 3 bis 6 Proz. Phosphorsäure und ¼ bis ½ Proz. wasserlösliches Kali. Das Waschen und Geruchlosmachen der in Metzgereien abgeschiedenen und wiedergewonnenen Fette erleichtert eine Anordnung von Heinrich Paul Rosenkranz[6]), bei welcher der fetthaltige Wasserspiegel auf oder unter dem Abwassereinlauf liegt, so daß die fetthaltige Schicht mit dem reinen Waschwasser gewaschen werden kann.

Für die Wiedergewinnung der Fettstoffe in Betrieben, wie Wurstküchen u. ä., haben Dipl.-Ing. Emil Diehl und Eugen Heft[7]) einen ihren „Fettretter“ genannten Apparat gebaut, in welchem die fetthaltige Flüssigkeit in Kühlwasser geleitet und gleichzeitig durch ein quer zur Stromrichtung verlaufendes Gitter von Kühlwasserstrahlen geführt wird. Der Druck der von unten eintretenden Strahlen hebt das Fett schnell.

Von ungleich größerer Bedeutung ist die Gewinnung von Fett aus Fäkalien und die Entfettung der Abwässer der Städte. Die Maschinenbau-A.-G. von Beck u. Henkel[8]) in Cassel läßt die Fäkalien lagern, bis sich durch Fäulnis der Harnstoff in Ammoniumkarbonat umgesetzt hat. Dann werden sie mehrfach destilliert, und zwar zuerst ohne jede vorherige Behand-

---

1) D. R. P. Nr. 165576 vom 27. 1. 1903. — 2) D. R. P. Nr. 193883 vom 29. 8. 1906. — 3) D. R. P. Nr. 302692 vom 19. 2. 1914. — 4) Schweizer Pat. vom 16. 8. 1919. — 5) Wagners Jahresber. 1893, **5**, 1169ff. — 6) D. R. P. Nr. 259966 vom 12. 1. 1912. — 7) D. R. P. Nr. 309095 vom 28. 7. 1916. — 8) D. R. P. Nr. 122921 vom 19. 1. 1900.

lung, wobei Ammoniak und Kohlensäure fortgehen, dann nach Zusatz von Kalk. Durch Lagerung bzw. Fäulnis und die ohne Zusatz erfolgende Destillation werden beträchtliche Mengen von Kalk erspart. Mit Schwefelsäure, Salzsäure oder schwefliger Säure zersetzt, wird die Masse in Pressen filtriert und der getrocknete Preßrückstand mit Benzin extrahiert, wobei sich 14 bis 17 Proz. Fett ergeben.

Emanuel Heimann[1]) erreicht eine gute und ohne Störung durch Emulsionen stattfindende Fettabscheidung, indem er gleichzeitig Benzin und Schwefelsäure wirken läßt.

Durch Verseifen der Fette und Lösen der Seifen erreicht Dr. Friedrich Käppel[2]) den Vorteil, daß er gleichzeitig die Eiweißstoffe gewinnt und bei der dann folgenden Zersetzung der Seifen mit Säuren und Extraktion mit Benzin oder ähnlichen Lösungsmitteln Fett und Eiweiß trennt.

Alle diese Verfahren geben wohl Handhaben zur Gewinnung der Fette, verschweigen aber die Hauptschwierigkeit, die ungeheuren Massen zu verarbeiten, die überall dort notwendigerweise vorhanden sein müssen, wo solche Fettgewinnung rentabel sein soll. Diese Schwierigkeit ist es auch, die

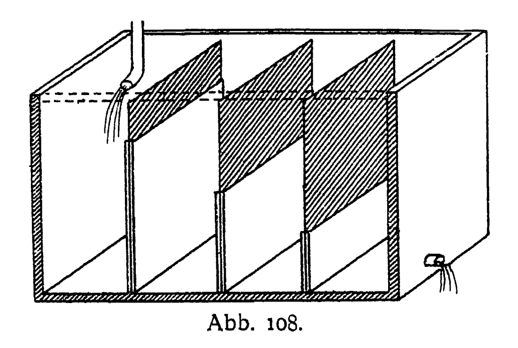


Abb. 108.

die Aufarbeitung der städtischen Abwässer allen Versuchen bisher entgegengestellt hat.

Handelt es sich nur um Entfernung von Fetten aus Fabrikwässern, um den Fortgang des Betriebs nicht zu gefährden, so läßt sich diese mit mehr oder weniger gutem Erfolg durch Einschaltung sogenannter „Fetttöpfe" erreichen. Siehe Bd. I, S. 703 ff.

Noch einfacher ist ein Verfahren von Wunsch[3]), der dem auf der Oberfläche schwimmenden Fett durch Auflegen von Ruten, Besen und ähnlichen Geflechten eine Ansammlungsfläche zum Festsetzen bietet, oder ein anderes Verfahren desselben Autors[4]), das ebenfalls eine Anreicherung des Fettes durch Abfluß über Kaskaden oder durch horizontale Staubretter erzielt (siehe Abb. 108). Wunsch hält sein Verfahren bei Abwässern von Fabriken und Gasthäusern für geeignet; er erkennt also die Schwierigkeit der Massenverarbeitung, ohne sie lösen zu wollen.

Die Aufgabe, das Fett aus den Abwässern der großen Städte zu gewinnen, kann bisher als ungelöst gelten, obgleich zahlreiche mehr oder minder aussichtsreiche Versuche dazu gemacht worden sind. Daß die Verarbeitung

1) D. R. P. Nr. 145309 vom 27. 2. 1902. — 2) D. R. P. Nr. 159170 vom 20. 1 1903. — 3) D. R. P. Nr. 123536 vom 15. 12. 1899. — 4) D. R. P. Nr. 119419 vom 15. 12. 1899.

dieses Materials auf Fett rentabel sein muß, wenn die Lösung des Problems gelingt, beweisen folgende Zahlen[1]). Der Rieselfelderbetrieb ist derart eingerichtet, daß bei weitem die Hauptmenge aller nicht in Lösung befindlichen Stoffe sich als Schlick absetzt. Die Zusammensetzung dieses Schlicks wird folgendermaßen angegeben:

Phosphorsäure . .	0,95 Proz.
Kalk	4,00 „
Kali	0,07 „
Fett	6,18 „

sie dürfte aber nach einwandfreien Analysen besser zu rechnen sein:

Phosphorsäure . .	0,71 Proz.
Kalk	3,53 „
Kali	0,18 „
Fett	2,10 „

1 cbm Schlick, dessen Gewicht 20 Zentner beträgt, enthält demnach 20 kg Fett. Die Spüljauche von Berlin beträgt rund 98 Millionen cbm pro Jahr und hinterläßt einen Schlick von 81 000 cbm, oder einen Fettgehalt von 1 620 000 kg; bei den jetzigen Preisen selbst für schlechtestes Fett ein ansehnlicher Wert. Indessen ist mit Sicherheit anzunehmen, daß das gewonnene Fett durchaus nicht schlecht sein wird. In Amerika soll nach Angaben von Pick[2]) nach einem Verfahren, über das er näheres nicht erfahren konnte, aus den Sielwässern ein freilich dunkles und dickes, aber klares und geruchloses Öl gewonnen werden, das sich zu einem ganz weißen Fett bleichen lassen soll. Die Analyse dieses Fettes gibt er nach Ulzer folgendermaßen an:

Säurezahl	185
Verseifungszahl . .	186,5
Jodzahl	25,1
Acetylzahl	33
Tropfp. (Pohl) . .	40,5°
Erstp.	38,5°.

Obgleich es außerordentlich schwierig erscheint, Massen wie die genannten in Apparaten zu verarbeiten oder mit Chemikalien zu behandeln, so ist es dennoch vorgeschlagen worden. So schleudert Dr. Jacob Großmann[3]) die städtischen Kanalisationsabwässer ab, erwärmt und behandelt den auf diese Weise getrockneten Rückstand mit Schwefelsäure, um dann die freien Fettsäuren mit Wasserdampf zu destillieren. Die Maschinenbau-A.-G. vorm. Beck u. Henkel in Cassel[4]) behandelt den Schlick mit so viel Schwefelsäure oder Salzsäure, bis eine Probe klar filtriert und alle Seifen zersetzt sind. Auf 80° bis 90° erwärmt, wird durch Zentrifugieren, Nutschen oder Pressen Filtrat und Rückstand getrennt und dieser extrahiert. Es resultiert ein grünliches Fett, das leicht zu reinigen sei und folgende Zusammensetzung haben soll:

70,8 Proz. freie Fettsäuren,
17,6 „ Neutralfett,
11,6 „ Unverseifbares.

Interessant ist das Verfahren, das Christoph Kremer[5]) patentiert wurde und in den Besitz der Gesellschaft zur Verwertung städtischer

1) Verwaltungsbericht des Magistrats z. Berlin f. d. Etatsjahr 1905. — 2) Seifens.-Ztg. 1903, **30**, 997. — 3) D. R. P. Nr. 234807 vom 3. 7. 1909. — 4) D. R. P. Nr. 135313 vom 23. 1. 1900. — 5) D. R. P. Nr. 126672 vom 3. 4. 1901.

Abfälle überging, die auch die weitere Ausarbeitung in zahlreichen Zusatzpatenten[1]) übernahm. Das Prinzip beruht im wesentlichen auf der Tatsache, daß die Fette sich infolge der Schnelligkeit des Stromes nicht absetzen können. Vermeidet man dieses und gibt ihnen durch ruhige Strömung Gelegenheit, sich an der Oberfläche auszuscheiden, so kann man durch tieferliegenden Abfluß das Wasser ohne das Fett entfernen und so die Fettmengen anreichern. Das Prinzip, die Kraft des Stromes zu brechen, wird auch auf dem Rieselfeld Osdorf b. Berlin angewendet. Hier handelt es sich darum, das Fett zur Abscheidung zu bringen, ehe das Wasser auf das Feld kommt, da sonst die klebrige Schicht die Atmung der Ackerkrume, die wichtigste Funktion des ganzen landwirtschaftlichen Betriebs, hindern würde. Man kann in diesen Staubecken das Fett reichlich auf dem Wasser schwimmen und mitunter, wenn auch selten, es sich zusammenballen sehen, so daß man Klumpen herausnehmen kann, die aus nahezu reinem Fett bestehen[2]).

In sehr eingehenden und interessanten Studien hat Bechhold[3]) mit seinen Mitarbeitern die Frage der Fettgewinnung aus den städtischen Abwässern an den Anlagen in Frankfurt a. M. untersucht. Er stellte dabei im wesentlichen fest, daß der Fettgehalt sich aus Fetten und Fettsäuren zusammensetzt, von denen ein Teil an Basen gebunden ist. Ferner wies er die außerordentlich großen Schwankungen des Fettgehalts nach, die sich von 2 bis 27 Proz. bewegen und von der Jahreszeit einerseits, von der Dauer der Lagerung anderseits abhängen. In dem Fettschaum fand er auch in Frankfurt nahezu reines Fett, bis 80 Proz. Der Nachweis, daß in relativ kurzer Zeit das Fett durch Mikroorganismen abgebaut wird, macht es einleuchtend, daß eine rationelle auf die Fettgewinnung zielende Aufarbeitung die frische Sieljauche benutzen muß, oder wenigstens ein Trocknen des abgesetzten Schlamms nicht abwarten darf. Das oben angeführte Becholdsche Patent Nr. 301218 dürfte auch in diesem Falle Anwendung finden.

Das ursprüngliche Kremersche Verfahren erhellt deutlich aus der Zeichnung des Apparates (Abb. 109).

Bei f fließt das Wasser zu, staut sich oben, wo es keinen Abfluß hat, und fließt daher fettärmer oder völlig entfettet unten aus a nach b, von wo es bei c nach außen überläuft und durch d abgelassen wird. Vervollkommnet durch Einführung von Kohlensäure zur Beschleunigung der Fettabscheidung und Anbringung eines weiten Flansches an der Austrittsstelle bei f, um zu verhüten, daß Fett nach unten mitgerissen wird, wurde das Verfahren immer weiter dahin modifiziert, hydraulische Stöße, die durch Unregelmäßigkeit des Stromes und namentlich bei nicht kontinuierlichen Betrieben auftreten, zu vermeiden, eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Zuflusses sicherzustellen und eine möglichst geringe Benetzung des Fettes zustande kommen zu lassen und führte schließlich zu folgender Anordnung[4]) (Abb. 110):

Daß auch damit das Ideal noch nicht erreicht ist, beweist das Patent[5]) derselben Gesellschaft, laut der wieder chemische und physikalische Mittel vereint werden. Das Wasser wird von oben mit Schwefelsäure versetzt und innig verrührt, so daß eine chemische Abscheidung der Fette möglichst vollständig stattfindet. Von unten wird dann eine Aufschwemmung von kohlensaurem Kalk eingeführt. Durch

1) D. R. P. Nr. 140399 vom 20. 11. 1901; Nr. 149551 vom 12. 8. 1901; Nr. 150778 vom 3. 4. 1901; Nr. 153330 vom 3. 4. 1901; 153331 vom 18. 6. 1903. — 2) Herrn Administrator Forselius danke ich auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Führung durch Osdorf. — 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, **12**, 849ff.; 1908, **21**, 1315ff. — 4) D. R. P. Nr. 157372 vom 12. 1. 1904. — 5) D. R. P. Nr. 190080 vom 7. 5. 1906.

die Reaktion der Kreide mit den nun sauren Wässern soll ein beschleunigtes Aufsteigen des Fettes infolge des Auftriebs der Kohlensäure und ein Niederreißen der Schwebestoffe durch den sich bildenden Gips gleichzeitig erzielt werden

Wilhelm Passavant[1]) leitet den Abwasserstrom, ehe er zu den eigentlichen Fettausscheidern kommt, durch einen vorgelagerten Stickraum, der mit dem Fettausscheideraum nicht in kommunizierender Verbindung steht, so daß die Flüssigkeit nur über die Wand hinweg in den Fettraum treten kann und so angereichert werden soll. Karl Lehofer[2]) leitet den Abwasserstrom auf einem möglichst weitgedehnten Rohrwege und erwärmt ihn dabei, so daß das Fett schmilzt, und dann getrennt werden kann. Vielleicht am aussichtsreichsten ist das Verfahren der Dr. Panschuck-Schilling G. m. b. H.[3]). Nach diesem wird das Abwasser nicht gesammelt und dann angesäuert, sondern der fortlaufende Strom des Abwassers wird über feste Ansäuerungskörper und gleich darauf über Filter geleitet, welche die fetthaltigen Schlammmassen zurückhalten. Die Ansäuerung geschieht durch saure Salze, Natriumbisulfat z. B., welches auf oder zwischen Sieben liegt, oder es werden auch Säcke als Filter benutzt.

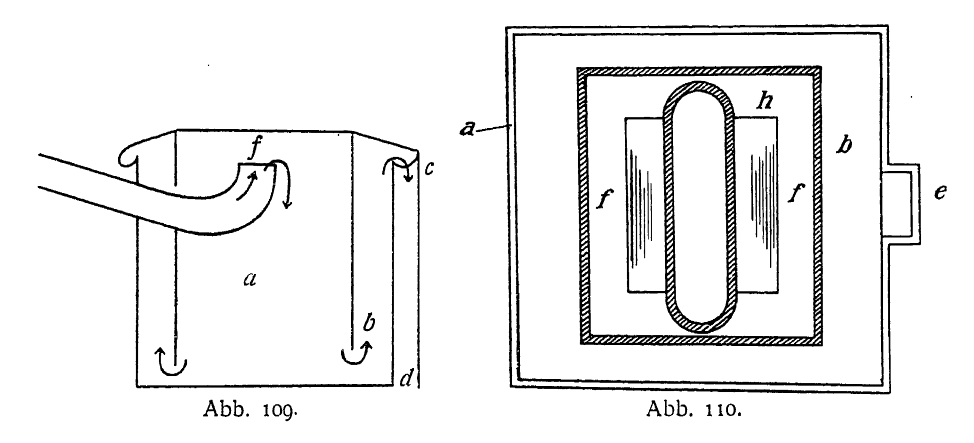


Abb. 109. Abb. 110.

Die Wiederverwertung der Abfallfette birgt noch zwei Schwierigkeiten in sich. Die eine besteht darin, daß es in vielen Betrieben außerordentlich mühevoll ist, das Extraktionsgut mit dem Lösungsmittel in die notwendige innige Berührung zu bringen, namentlich bei wäßriger oder schlammförmiger Beschaffenheit. Die andere liegt in der Tatsache, daß die Rentabilität nur dann eine befriedigende ist, wenn einerseits jede Verschwendung von Heizung, anderseits und hauptsächlich jedes Vergeuden von Lösungsmitteln peinlich vermieden wird.

Von den mancherlei Apparaturen, die der ersten Aufgabe dienen, seien der Apparat von Vial zum Mischen fetthaltiger Abwässer mit dem Extraktionsmittel und der Entfettungsapparat für schlammförmige Stoffe von Delattre genannt.

Der Vialsche Apparat[4]) ist ein allseitig geschlossener Behälter, an dessen flachen Stirnwänden Entnahmeöffnungen vorgesehen sind. Im Innern arbeitet ein Rührwerk, das aus zwei ineinanderliegenden Schneckengängen besteht, deren äußere Windungen

1) Österr. Pat. Nr. 76934 vom 15. 5. 1918. — 2) Österr. Pat. Nr. 79557 vom 15. 5. 1919. — 3) Schweizer Pat. Nr. 84265. — 4) D. R. P. Nr. 141203 vom 25. 6. 1901.

von der Mitte nach beiden Seiten hin einmal im Rechtsgang und einmal im Linksgang laufen, während die inneren Schneckenwindungen entgegengesetzt verlaufen. Durch die ständige, rollende Bewegung und das Pressen von der Mitte nach den Enden hin und zurück findet eine innige Mischung statt.

Das Wesen des Delattreschen[1]) Apparats besteht darin, daß der zu entfettende Schlamm von oben in den Apparat einfließt und unten austritt, während das Lösungsmittel in umgekehrter Richtung fließt.

Die andere Aufgabe, das Lösungsmittel möglichst vollkommen wiederzugewinnen, wird durch seine starke Neigung, dem Extraktionsgut anzuhaften, erschwert. Um trotzdem eine annähernde oder völlig quantitative Regeneration zu ermöglichen, setzen Eugen Bergmann und Theodor Berliner dem Wasser je nach der Art der Materialien Salzsäure oder Alkali zu[2]), oder sie behandeln das Extraktionsgut schon vor der Extraktion mit Säure oder Alkali und verdrängen den Rest des Fettes und des Lösungsmittels nachher mit Wasser[3]). Statt Säure oder Alkali verwenden sie auch salzhaltiges Wasser[4]) oder setzen dem Extraktionsgut vor der Extraktion Salz zu[5]).

Eine andere ökonomische Seite steht im Vordergrund bei dem von Hermann Kirchner angewandten Verfahren[6]), nämlich die größtmögliche Ausnutzung der Wärme. Von der Erwägung ausgehend, daß das gesamte Lösungsmittel warm angewandt und schließlich bis zum Kochen erhitzt wird, dann zur Kondensation bis auf Kühlwassertemperatur abgekühlt wird, um nachher wieder erwärmt zu werden, während doch ein großer Teil sich schon unwesentlich unterhalb des Kochpunkts kondensiert, also die Abkühlung und nachherige Anwärmung überflüssig macht, führt er in seinem Apparat das etwas unter den Kochpunkt abgekühlte Lösungsmittel sofort in einen Wasserabscheider, während nur der noch nicht kondensierte Anteil weiter auf Kühlwassertemperatur abgekühlt wird. Auf diese Weise behält also der größte Teil des Lösungsmittels seine Wärme.

Kondenswasser und Bilgenwasser.

Die Entölung des Kondenswassers der Dampfmaschinen und des Bilgenwassers der Schiffe ist eine Aufgabe, die mit der Gewinnung der Abfallfette früher nur teilweise zu identifizieren war. Denn hier kam es bisher nicht auf die Wiedergewinnung des Öls als des Wertes an, sondern auf die Erzielung eines ölfreien Kesselspeisewassers. Indessen ist das Gebiet der Aufarbeitung der Fette und Öle, nachdem diese zum erstenmal ihren Weg durch den Betrieb zurückgelegt haben, heute so wichtig, daß hier wenigstens die hauptsächlichsten, in Patenten niedergelegten Bestrebungen skizziert werden sollen.

Um das Wasser von Öl zu befreien, sind im allgemeinen Ölabscheider, Filter, Zentrifugalabscheider usw. in Gebrauch. Wo diese Mittel versagen oder nicht ausreichend wirken, empfehlen Dr. Georg Friedrich Meyer und Albert Kühne[7]) das im heißen Kondenswasser suspendierte Öl zunächst durch eine Seife, am besten Schmierseife, zu binden und diese Seife dann durch Kalkstaub oder Kalkmilch umzusetzen. Von der Filterpresse, die mit den Schmierfetten die Kalkseifen zurückhält, läuft ein klares Wasser ab.

Julius Schwager[8]) entzieht dem Kondenswasser auch die letzten

1) D. R. P. Nr. 127091 vom 29. 5. 1900. — 2) D. R. P. Nr. 156062 vom 28. 10. 1902. — 3) D. R. P. Nr. 157406 vom 23. 6. 1903. — 4) D. R. P. Nr. 157407 vom 23. 6. 1903. — 5) D. R. P. Nr. 161648 vom 9. 10. 1903. — 6) D. R. P. Nr. 150264 vom 28. 5. 1903. Siehe auch ds. Hdb. Bd. I, S. 604. — 7) D. R. P. Nr. 114489 vom 15. 8. 1899. — 8) D. R. P. Nr. 112512 vom 13. 6. 1899.

Spuren von Öl oder Fett, indem er es über geschichtete, bituminöse Kohle laufen läßt, oder den Kohlenstaub in der Flüssigkeit bewegt und dann filtriert. Es muß bituminöse Kohle sein, da andere Kohlen nicht wirksam sind. Wässer, die Betrieben mit Dampf von hoher Spannung entstammen, zeigen bei sonstiger Klarheit infolge von Zersetzungen häufig eine Opaleszenz; um auch diese zu entfernen, wird das Wasser[1]) mit Alkali versetzt — auf 1000 kg Wasser 0,4 kg Kalk —, erwärmt und über bituminöse Kohle geleitet. Die sich im Großbetriebe so ansammelnden Spuren fettsauren Kalkes lagern sich nicht fest an, sondern können leicht abgeblasen werden.

Die Abscheidung und Wiedergewinnung des Schmieröls aus dem Kondenswasser läßt sich mit Hilfe des Apparats von Macdonald[2]) durchführen. Das Öl wird von Petroläther, Ligroin oder Rohbenzol in einer vom Wasser leicht trennbaren Schicht gelöst, besonders schnell, wenn man sie in feiner Verteilung aufeinander wirken läßt. Dadurch, daß der Apparat in sich geschlossen ist und dem Kondensat in einem engen Röhrensystem eine sehr große Oberfläche bietet, arbeitet er schnell und ohne Verluste.

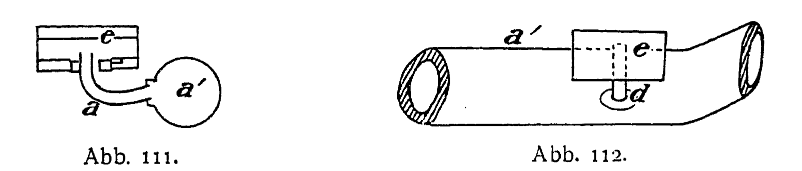


Abb. 111. Abb. 112.

In den Apparaten werden in allen denkbaren Verknüpfungen und Verwandlungen die drei Grundmöglichkeiten zu erschöpfen gesucht: weiter Weg des Wasserstromes, Stauung mit mehr oder minder scharfen Anprall und mehr oder minder verzwickten und zum Teil außerordentlich sinnreichen Ablauf- und Überlaufvorrichtungen und Filter in den verschiedensten Formen[3]). Als Filtermaterial scheinen besonders geeignet Serpentin[4]) (Magnesiumsilicat) oder Sägespähne[5]); ersteres wird nach Beendigung der Filtration extrahiert, letztere werden abgepreßt und, falls es sich noch lohnt, ebenfalls extrahiert.

Erwähnt sei hier noch das Verfahren von Wilhelm von Sperl[6]) gebrauchtes Schmieröl zu reinigen, indem es mit einem zur Syrupstärke eingedickten Gemisch von Glyzerinpech und Wasser gekocht wird. Das reine Öl scheidet sich über dem Gemisch ab und die Fremdstoffe setzen sich unter dem Gemisch zu Boden.

Die Entölung des Wassers mit elektrischem Strom (Gleichstrom 6 Amp. 8 Volt) ist im Elektrizitätswerk in Vlissingen durchgeführt[7]).

1) D. R. P. Nr. 115744 vom 26. 9. 1899. — 2) D.R.P. Nr. 127092 vom 1. 12. 1900. — 3) D. R. P. Nr. 54983 vom 15. 7. 1890; Nr. 101928 vom 24. 3. 1898; Nr. 116227 vom 7. 1. 1900; Nr. 132865 vom 20. 1. 1901; Nr. 148197 vom 17. 7. 1902; Nr. 150482 vom 5. 10. 1901; Nr. 154105 vom 31. 3. 1903; Nr. 170342 vom 18. 12. 1904; Nr. 234520 vom 4. 1. 1910; Nr. 279072 vom 13. 8. 1913. — 4) D. R. P. Nr. 156578 vom 1. 6. 1902. — 5) D. R. P. Nr. 39767 vom 18. 8. 1886; Österr. Pat. Nr. 79814 vom 15. 6. 1919 u. D. R. P. Nr. 306943 vom 11. 10. 1916. — 6) D. R. P. Nr. 314715 vom 19. 7. 1918. — 7) Zeitschrift f. Wasservers. **6**, 20.

Der Wiedergewinnung des Schmieröls aus dem Bilgenwasser der Schiffe widmete die Società per l'utilizzazione del ricuperatore d'olio, Camiz-Gobba in Venedig[1]) ihre Aufmerksamkeit.

Um nur das unter der Ölschicht befindliche Wasser abfließen zu lassen, sind die wagerechten Saugrohre der Wasserpumpen a' (vgl. Abb. 111, 112 u. 113) mit kurzen nach oben

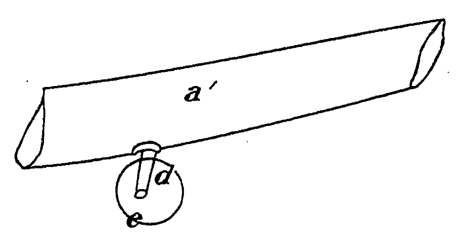


Abb. 113.

führenden Röhrchen d versehen, die von einer unten offenen Haube e überdeckt sind und in einem bestimmten Abstand über dem Schiffsboden endigen. Da a bedeutend weiter als d ist, fließt in viel kürzerer Zeit eine ungleich größere Menge Wasser durch a als durch d. Die Ölschicht, deren Dicke der Länge des Rohrs annähernd entsprechen muß, sinkt daher so rasch, daß das Röhrchen nur kurze Zeit in die sinkende Ölschicht hineinragt; und somit hier nur sehr wenig Öl abgeführt wird. Sobald die Ölschicht so weit gesunken ist, daß Luft angesaugt wird, hört die Saugwirkung des Rohrs auf.

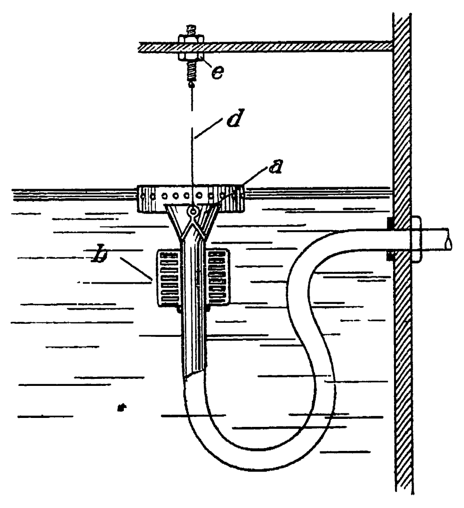


Abb. 114.

Ein anderes Verfahren derselben Autoren[2]) besteht darin, daß aus der in üblicher Weise von Wasser befreiten Ölemulsion die dickflüssigen Bestandteile durch Kochen in einen Schaum verwandelt, an die Oberfläche getrieben und hier durch ein engmaschiges Metallnetz abgehoben werden.

Durch Kombination bekannter Apparate gewinnen Vito Camiz und Angelo Bettoni[3]) innerhalb 35 Stunden von 69,5 kg verbrauchtem Öl 55,3 kg, also 80 Proz. in reiner Form zurück. Das Bilgenwasser wird von einer Pumpe in ein hohes, unten durch ein Steigrohr mit der See

1) D. R. P. Nr. 189948 vom 24. 7. 1904. — 2) D. R. P. Nr. 176957 vom 24. 7. 1904. — 3) D. R. P. Nr. 89029 vom 23. 6. 1895.

kommunizierendes Gefäß, den Vorscheider, von oben eingeschüttet; mit verzögernder Geschwindigkeit in bekannter Weise von oben nach unten sich bewegend, können Öl und Luft dem Auftrieb folgen. Die sich so ansammelnde, rohe Ölschicht stellt eine schmutzige Ölemulsion dar, die zu etwa zwei Dritteln Öl enthält. Sie tritt in ein aufgesetztes Gefäß, den Sammler, in dessen oberem Teile die Luft bei bestimmtem Druck selbsttätig durch ein Ventil austritt. Von dort gelangt die nun luftfreie Ölemulsion in den Wasserscheider, in welchem die Öltropfen infolge von Erwärmung zusammenfließen, zu einer zwar noch schmutzigen aber einheitlichen Ölschicht. Durch Filtrieren mit einem an einen der Kondensatoren angeschlossenen Saugfilter wird das Öl vollends gereinigt. Verbesserungen des Verfahrens bestehen, abgesehen von einer chemischen Reinigung[1]) des Öls durch Erhitzen mit Alkali statt des ein-

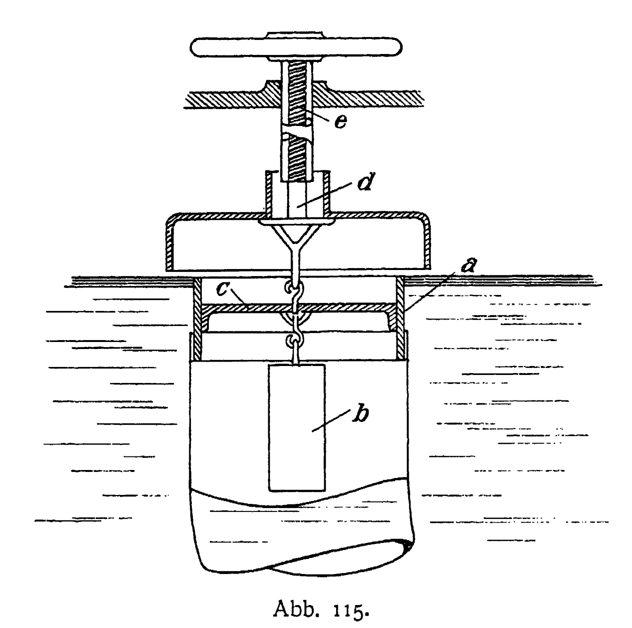


Abb. 115.

fachen Filterns, vor allem darin[2]), daß nicht mehr die gesamte Wassermenge den Apparat durchfließt, sondern durch eine Hilfspumpe nur die an der Oberfläche befindliche, am meisten ölhaltige Schicht in den Apparat befördert wird.

Ganz anders lösen Eugène Pravicha und Edouard Douillet[3]) dieselbe Aufgabe (vgl. Fig. 114 u. 115).

Sie lassen in die obere Schicht des Bilgenwassers einen durch das Gewicht b beschwerten Ablauftrichter pendelnd derart eintauchen, daß sein oberer Rand die Wasserschicht überragt und nur von der steigenden Ölschicht erreicht werden kann. Seine Aufhängehöhe wird durch eine den Aufhängedraht d hebende oder senkende Stellmutter e geregelt. Als Verbesserung ist es zu bezeichnen, daß[4]) das den Ablauftrichter a beschwerende Gewicht b im Innern des Ablaufrohres an einer Traverse c pendelnd aufgehängt ist.

---

1) D.R.P. Nr. 113849 vom 13. 4. 1899. — 2) D.R.P. Nr. 118441 vom 18. 1. 1900. — 3) D. R. P. Nr. 146656 vom 8. 9. 1901. — 4) D. R. P. Nr. 127092 vom 1. 12. 1900 und Nr. 150263 vom 2. 4. 1902.

Die weitere Entwicklung auf diesem Gebiete hält besonders die zwei Punkte im Auge, Ausschaltung der Stöße der Pumpe und des Schiffes, und möglichst geringe Raumbeanspruchung. Bibolini und Baulins[1]) verlegen den Apparat, dessen Prinzipien den genannten ähnlich sind, zwischen die beiden Schiffsböden; Bühring & Wagner[2]) schalten ihn in das Vakuum der Kondensatorleitung ein; Teegen[3]) stellt Öl- und Wasserüberlauf in die senkrechte Schwerachse des Behälters und läßt den Überlauf durch Verschraubung einstellen, und Rudolf Deus & Co.[4]) bauen ihn wie die Druckleitung der Maschinenbilg-Saugpumpe und bilden ihn als Spritzdüse aus.

1) D. R. P. Nr. 208601 vom 29. 5. 1907. — 2) D. R. P. Nr. 236774 vom 23. 3. 1910. — 3) D. R. P. Nr. 291781 vom 8. 9. 1915. — 4) D. R. P. Nr. 296777 vom 11. 3. 1916.

Vorkommen, Bildung und Verwendung der Fette und Wachse in der Pflanze[1].

Von Prof. Dr. Ernst Gilg und Dr. Julius Schuster.

Fette Öle und Fette gehören zu den verbreitetsten Pflanzenstoffen. Am reichlichsten kommt Fett in den Samen vor und bildet hier mit der Stärke die stickstofffreien Reservestoffe. An Massenhaftigkeit und Menge des Vorkommens übertrifft es die Stärke bedeutend. Während nach Naegeli $^9/_{10}$ aller Samen keine Stärke enthalten, dürften nach dem gleichen Forscher $^4/_5$ aller Phanerogamen Fett als Hauptbestandteil des Samennährgewebes (Endosperm) führen.

Unter den Gymnospermen sind durch Ölsamen die Coniferen einschließlich *Gingko* ausgezeichnet. *Gingko biloba* enthält allerdings in den wohlschmeckenden Samen große Mengen von Stärke (70 %) und nur wenig Öl. Dagegen gaben nach A. Heiduschka[2]) Samen von *Pinus silvestris*, bei 100° getrocknet, 20,3 bis 23,4 % Öl, *Picea excelsa* 17,8 %, *Pinus cembra* 36,5 %. Die großen ungeflügelten Samen von *Pinus cembra*, die Zirbelnüsse, werden daher ähnlich wie Haselnüsse oder Mandeln gegessen. Das Fichtensamenöl hat C. v. Tubeuf[3]) während des Weltkrieges mit Erfolg als Speiseöl in Vorschlag gebracht, wie überhaupt alle großen Abietineensamen seit langem menschliche Nahrungsmittel sind.

Unter den Monokotyledonen ist Fettgehalt des Embryo die Regel, auch wenn das Endosperm Stärke enthält. Besonders ölreich sind die Samen der Palmen und Liliifloren. Aber auch der Embryo der Gräser enthält neben Stärke reichlich Fett, so daß man Ende 1916 begonnen hat, die Entkeimung des Kornes von Roggen und Weizen in den Mühlen Deutschlands planmäßig zur Durchführung zu bringen (vgl. auch S. 390ff.). Der Ölgehalt des reinen Keimes beträgt beim Mais etwa 33—36,5 %, bei Roggen und Weizen 10—12 % Werden nur 100 Millionen Doppelzentner Getreide mit einer Ausbeute von 1 % entkeimt, so lassen sich nach A. Backhaus 1 Million Doppelzentner Keime jährlich und damit 100 000 Doppelzentner Öl gewinnen.

Unter den Dikotyledonen sind ganze Klassen wie die *Juglandales, Fagales* und *Urticales*, ferner die *Polypetaleae* und *Centrospermae* sowie die *Ranales* sehr fettreich. Wahrscheinlich führen fast alle Samen, welche Stärke enthalten, auch Fett. Bei der Beurteilung ist zu berücksichtigen, daß die

---

1) Vgl. hierzu ds. Hdb. I. Bd. S. 13—18. — 2) Heiduschka, Ölgehalt einiger forstlicher Samen, Naturwiss. Zeitschr. f. Forst- u. Landwirtsch. 1917, **15**, 365ff. — 3) C. u. E. v. Tubeuf, Nadelholzsamen als Nahrungsmittel, Naturwiss. Zeitschr. f. Forst- u. Landwirtsch. 1917, **15**, 209ff.

einzelnen Bestandteile lokalisiert sein können. So findet sich z. B. bei *Strophantus* und *Myristica* wie bei den Cerealien die Stärke im Endosperm, beim Kakao dagegen, dem das Endosperm fehlt, nur im Embryo. Bei den Sympetalen gehört Stärke im Nährgewebe zu den Ausnahmen. Das Fett kann entweder in dem mehr oder weniger umfangreichen, den Embryo umgebenden Nährgewebe eingelagert sein, oder es kann auch in den Geweben des Keimlings selbst auftreten, und zwar meist in den Keimblättern, die dann fast stets eine sehr dicke, fleischige Beschaffenheit haben und das Innere des Samens nahezu gänzlich ausfüllen. Den ersten Fall, ein sehr fettreiches, öliges Nährgewebe, finden wir z. B. bei der Muskatnuß, während ein sehr spärliches oder überhaupt kein Nährgewebe, sondern an dessen Stelle ein fleischiger, selbst ölhaltiger Embryo bei den meisten Leguminosen vorkommt.

Als ölbildendes Material kommt zunächst die Stärke in Betracht. Samen, die in reifem Zustand stärkefrei sind, enthalten unreif reichlich Stärke. Nach Pfeffer tritt an unreifen der Kapsel entnommenen Samen von *Paeonia* das fette Öl an Stelle der massenhaft gespeicherten Stärke.

W. Uhlmann[1]) beobachtete bei verschiedenen Samen (*Galanthus, Corylus, Eranthis*) anfangs nur Stärke, aber kein Fett und auch kein Aleuron. Später trat das fette Öl im Plasma in innigster Mischung auf. Die Stärkekörner sind in diesem Stadium in Auflösung begriffen, auch läßt sich jetzt in geringer Menge Zucker nachweisen. Glukose als Ausgangsmaterial für die Bildung des fetten Öles gibt Sachs für Ricinus an. Wie man bei allen unreifen Samen beobachten kann, tritt das Öl im Plasma auf, und zwar meist in innigster Mischung mit diesem. Das Öl ist im Plasma in äußerst feiner Emulsion vorhanden, die optisch auch mit den stärksten Vergrößerungen nicht auflösbar ist. Dieses Stadium hat Tschirch als Ölplasma bezeichnet. In dem Maße aber, wie mit zunehmender Reife die Stärke abnimmt, steigt der Gehalt an Öl. Es tritt zuletzt ein Überschuß an Öl ein, der sich dann in Tropfenform ausscheidet. Im Stadium der Reife endlich ist beinahe alles Öl, das bei manchen Samen bis 70 % ausmacht, ausgeschieden und füllt fast die ganze Zelle aus. Außer Samen, die unreif Ölplasma und reif ausgeschiedene Öltropfen enthalten, gibt es bei vielen Lauraceen-Samen, die auch im reifen Zustand nur Ölplasma führen. Von vornherein scharf differenzierte Öltropfen in sonst ölfreiem Plasma treten auf bei *Phaseolus* und bei *Sapindus emarginatus*. In sehr fettreichen, alten Samen trifft man zuweilen Fettkristalle an, so bei der Muskatnuß, wo das Fett der Endospermzellen zuweilen in Nadeln oder Blättchen auskristallisiert. Reichliches Vorkommen von kristallinischem Fettfarbstoff (Lipochrom) fand H. v. Schroetter-Kristelli im Fett des Arillus der Leguminose *Intria* (*Afzelia*) *cuanzensis*; es scheint hier eine Substanz der Carotingruppe im Fett gelöst aufzutreten.

Außer in den Samen kommt das Öl in dem Perikarp mancher Früchte vor. So haben Thoms und Sabalitschka[2]) in dem Fruchtfleisch der roten Holunderbeere, *Sambucus racemosa*, ein Öl festgestellt, das von dem Erbrechen und Durchfall hervorrufenden Samenöl chemisch verschieden

---

1) W. Uhlmann, Über die Entstehung, das Vorkommen und den Nachweis des fetten Öles, Inaug.-Diss., Zürich 1902. — 2) Thoms und Sabalitschka, Ber. dtsch. pharm. Ges. 1919, 598ff.

ist und keine gesundheitsschädigenden Wirkungen besitzt. Das klassische Beispiel aber ist die Olive, *Olea europaea* (vgl. Abb. 116), die unter den ölliefernden Pflanzen den ersten Rang einnimmt. Die Entwicklung der jungen Olivenfrucht umschließt nach W. Uhlmann eine erste Phase von der Blütezeit bis Ende August, in welcher allmählich und nur in geringen Quantitäten fettes Öl gebildet wird. Das fette Öl tritt in den Parenchymzellen des Perikarps in Form kleiner Tröpfchen auf, pro Zelle 1—3, ausnahmsweise bis 6 Tropfen. Diese entstehen regellos in ölfreiem Plasma, treten später teilweise in den Zellsaft aus und bestehen von Anfang an aus fettem Öl, wenn auch dieses zuerst entstehende Öl anfangs von etwas anderer Beschaffenheit ist, als das später gebildete. Die Öltropfen sind nicht, wie früher irrtümlich angenommen wurde, von einer Plasmamembran umgeben. In der zweiten Phase von September bis Oktober gehen

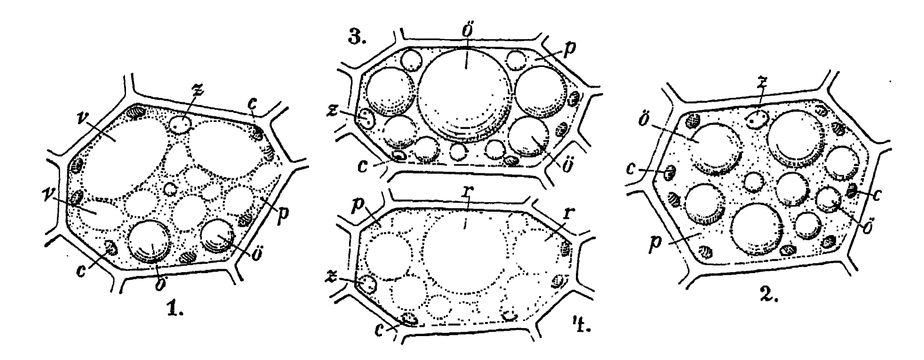


Abb. 116. Ölbildung und Entölung in den Zellen aus dem Perikarp von *Olea europaea*, ö Öltropfen, v Vakuolen, p Protoplasma, c Chlorophyllkörner, z Zellkern. 1. Stadium: Zelle mit zahlreichen Vakuolen; 2. Stadium: einzelne große Öltropfen; 3. Stadium: viele kleine und ein großer Öltropfen; 4. Stadium: Entölung, r resorbierte Öltropfen (600fach).

in den Olivenfrüchten große Veränderungen vor, entsprechend der plötzlichen rapiden Zunahme an fettem Öl. Die meisten Zellen des Parenchyms enthalten jetzt mehrere große Öltropfen, die oft zu einem einzigen die Zelle halb erfüllenden Tropfen zusammenfließen. Mit der zunehmenden Reife ändert sich das anatomische Bild von neuem. Im Plasma treten zahlreiche neue Öltropfen auf, oft 12—15, während meist ein großer Öltropfen die Vakuole fast ganz ausfüllt. In dieser zweiten Phase wird hauptsächlich das fette Öl gebildet. Während (nach Uhlmann) am 16. August nur 0,056 g fettes Öl in einer Olive enthalten waren, sind es Mitte September schon 0,213 g, Ende Oktober sogar 0,432 g. Die Zunahmeverhältnisse kennzeichnet am besten folgende Tabelle nach Rousille:

30. Juni	1,397 g	Rohfett
30. Juli	5,490 g	„
30. August	29,19 g	„
30. September	62,304 g	„
30. Oktober	67,213 g	„
30. November	68,573 g	„

In der nun folgenden dritten Phase bis zur völligen Reife nimmt der Gehalt an Öl nur noch sehr langsam zu, oder steht gänzlich still. Unter den

Substanzen, aus welchen sich das fette Öl in den Oliven bildet, spielt die Glukose eine große, vielleicht sogar die entscheidende Rolle. Ob daneben Mannit in Frage kommt, ist zweifelhaft.

Durch welche Mittel die Pflanze die Umwandlung von Kohlehydraten in Fett und den umgekehrten Prozeß vollbringt, ist noch nicht aufgeklärt. Die Untersuchungen über das Reifen der Samen weisen auf das Vorhandensein einer Periode hin, in welcher in den Samen gleichzeitig beide Bestandteile der Öle, Glyzerin und höhere Fettsäuren vorhanden sind, in der es somit zu einer Synthese der Ölmoleküle noch nicht gekommen ist. Es fragt sich nun, ob die Ölsynthese infolge des gleichzeitigen Vorhandenseins von Glyzerin und Fettsäure zustandekommt, oder ob sie einer jener biochemischen Prozesse ist, welcher der Mitwirkung eines Enzyms bedarf, was um so näher liegt, als die Fettsynthese unter Mitwirkung tierischer Lipase schon längst bekannt ist. Auf Grund experimenteller Untersuchungen gelangte S. Ivanow[1]) zu der Überzeugung, daß die letzte Phase der Ölbildung in den Samen unter Bildung eines Enzyms vor sich geht. Dieses Enzym ist nichts anderes als die Lipase, die in konzentrierten Lösungen synthetisch, in schwachen Lösungen zerspaltend zu wirken vermag. Es scheint, daß die Anwesenheit von Enzymen bei dem Reifungsprozeß der Samen, bei der Keimung, sowie im Laufe des vegetativen Lebens namentlich in ökonomischer Beziehung eine hervorragende Rolle spielt. Tier und Mensch nehmen mit den Nährstoffen auch die Enzyme auf, welche die Nährstoffe verändern und zur vollständigen Assimilation beitragen. Über den Stoffwechsel beim Reifen ölhaltiger Samen hat S. Ivanow[2]) gleichfalls sehr wichtige Untersuchungen gemacht, nach denen sich im Stoffwechsel der Pflanze gewisse Übergangsstufen finden, die sich in folgendem Schema ausdrücken lassen:

$$\underset{\text{(Kohlehydrate)}}{\text{Glukose}} \;.\!< \begin{matrix} \text{Glyzerin} \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \text{gesättigte Fettsäure — ungesättigte Säure} \end{matrix} > \text{Öl.}$$

Es ist anzunehmen, daß das Vorhandensein der verschiedenen Säuren für die Pflanze von Bedeutung ist. Infolge der verschiedenen Affinität der ungesättigten und gesättigten Säuren zum Sauerstoff dürften nach Ivanow die an ungesättigten Säuren reicheren Pflanzen ganz besonders angepaßt sein, um möglichst schnell bedeutende Wärmemengen für die Keimung aufzubringen. Wenn auch durch die wichtigen Untersuchungen von Ivanow das Verhältnis der Kohlehydrate zu den Ölen der Erkenntnis näher gerückt ist, so wissen wir doch nicht, was sich zuerst aus dem Öl bildet und ob irgendwelche Zwischensubstanzen zwischen dem Öl und den Kohlehydraten existieren. Daß die Verwandlung des Öles in der Pflanze auf dem Wege der Oxydation vor sich geht, hat Ivanow überzeugend dargelegt; aber die Produkte dieser Oxydation sind noch nicht festgestellt und die Wirkungen der oxydierenden Enzyme auf die höheren Fettsäuren noch nicht erforscht. Welche Bedeutung den relativ großen Proteïnmengen im Ölsamen zukommt, ist noch ganz unklar.

In gleichem Maße, wie Stärke und Zucker die Ausgangsmaterialien für die Bildung des Öles sind, bilden diese Kohlehydrate auch die Produkte der

---

1) Sergius Ivanow, Über Ölsynthese unter Vermittlung der pflanzlichen Lipase, Ber. d. deutsch. bot. Ges. 1911, **29**, 595ff. — 2) Ivanow, Über den Stoffwechsel beim Reifen ölhaltiger Samen mit besonderer Berücksichtigung der Ölbildungsprozesse, Beihefte z. botan. Zentralbl. 1912, **28** (1), 159ff.; Derselbe, Über d. Verwandlung des Öls in der Pflanze, Jahrbücher f. wissenschaftl. Botanik 1912, **50**, 375ff.

Umsetzung des fetten Öles bei der Keimung der Samen. Schon in der Morgenröte der Pflanzenphysiologie hat Saussure (1842) hervorgehoben, daß das Fett beim Keimen von Ölsamen verschwindet, und hat seinen Charakter als Reservestoff betont. Was die anatomische Seite der Frage anbetrifft, so beobachtet man bei *Cucurbita* etwa am 4. bis 5. Keimungstage deutliche Veränderungen im Zellinhalt des fettführenden Gewebes. Das Plasma ist grobschäumig geworden und enthält zahlreiche Öltropfen. Je weiter die Keimung vorwärts schreitet, desto mehr nehmen die Öltropfen an Zahl ab. Überall scheint schon im ruhenden Samen reichlich Lipase vorgebildet zu sein, die bei der Keimung nur aktiv wird. Van Tieghem zeigte, daß Rizinussamen, die keinen Embryo enthalten, wachsen und ihr Fett selbst resorbieren. Reifer Rizinussamen enthält eine sehr kräftige zur Fettspaltung technische Verwendung findende Lipase. Noch wirksamer ist übrigens Chelidoniumlipase, die nach Fokin in 24 Stunden 90 % der Fette aufspaltet.

Daß bei vielen Holzarten eine Umwandlung der Stärke in fettes Öl in der Rinde stattfindet, zeigte zuerst Russow (1882), während erst Baranetzky und Grebnitzky (1884) beobachteten, daß auch die Stärke im Holze ganz oder teilweise verschwindet und durch fettes Öl ersetzt wird.

A. Fischer[1]) unterschied unter den Holzarten zwei Gruppen, die Fettbäume und die Stärkebäume. Bei beiden verschwindet die Rindenstärke ganz oder fast ganz, und wird durch fettes Öl oder zum Teil auch durch Glukose ersetzt, so daß sie im Winter nur Fett führen; sie unterscheiden sich also nur bezüglich der Stärke im Holz (und Mark). Bei den Stärkebäumen nimmt die Stärke im Winter nur mäßig ab. Es sind dies meist Harthölzer wie *Quercus, Corylus, Ulmus, Platanus, Fraxinus, Fagus.* Bei den Fettbäumen unterschied A. Fischer stärkefreie Fettbäume, die zur Zeit des winterlichen Stärkeminimums auch im Holze stärkefrei sind und nur Fett führen wie *Tilia* und *Betula,* und stärkehaltige Fettbäume, bei denen die Rindenstärke meist ganz, die Holzstärke zum großen Teile schwindet, wie bei den meisten Nadelhölzern und *Evonymus europaea.* Für Stamm- und Wurzelrinde von *Juglans cinerea* gibt E. D. Truman 5 % fettes Öl an, bei der Linde haben H. Thoms und H. Michaelis in der Rinde 2,26 %, im getrockneten Holze 1,49 % fettes Öl festgestellt. Bei der Fichte fand L. Fabricius[2]), daß die gesamte Holzstärke im Laufe des Jahres nur einmal einer totalen Umwandlung in Fett unterliegt, die etwa mit dem Austreiben der Knospen beginnt und im August beendet ist, so daß hier im Sommer ein Fettmaximum und Stärkeminimum eintritt. F. Weber[3]) endlich kommt zu dem Schlusse, daß die Fischerschen Typen der Stärke- und Fettbäume nur zwei spezielle Fälle der zahlreichen vorhandenen Typen sind. Der Prozeß der Fettbildung in den Stämmen der Laub- und Nadelbäume ist nach Weber ein periodischer von der Temperatur nicht abhängiger Vorgang; der Fettbildungsprozeß verläuft, wenigstens bei *Tilia,* den ganzen Sommer hindurch. Zwischen den Prozessen der Stärkelösung und Fettbildung besteht

1) A. Fischer, Beiträge z. Physiologie d. Holzgewächse, Jahrbücher f. wissen schaftl. Botanik 1891, **22**, 73. — 2) L. Fabricius, Untersuchungen über den Stärke- und Fettgehalt der Fichte auf der bayr. Hochebene, Naturwissenschaftl. Zeitschr. f. Forst- und Landwirtschaft 1905, **3**, 137. — 3) Fr. Weber, Untersuchungen über die Wandlungen des Stärke- und Fettgehaltes der Pflanzen, insbesondere der Bäume, Sitzungsber. der Akad. der Wissenschaften, Wien, math.-naturw. Kl. 1909, **118** (2), 967.

zwar kein direkter, jedoch ein indirekter Zusammenhang, so daß das Material des einen zur Bildung des anderen notwendig ist. Den Übergang der Stärkekörner in Fetttropfen konnte A. Fischer mikroskopisch verfolgen; dabei fand keine Translokation statt. Doch vermögen Fette in fein emulgiertem Zustande und als Seifen zu wandern, wie R. H. Schmidt[1]) nachgewiesen hat. Daß die Fettbildung während des Winters unter anderem als Kälteschutz von Bedeutung ist, kann nicht geleugnet werden. E. Antevs[2]) hat gefunden, daß Stärkelösung und Fettbildung während des Winters bei denselben Arten in Stockholm durchweg umfangreicher sind als in Mitteleuropa.

Bei den biologischen Ursachen der Fettbildung hat man sowohl mit inneren wie mit äußeren Faktoren zu rechnen, aber welche Faktoren oder Faktorenkomplexe den Ausschlag geben, läßt sich zurzeit nicht entscheiden. Daß die Periodizität der Lebensprozesse der einzelnen Arten, die sowohl in deren geschichtlicher Herkunft, als in den Einwirkungen der jeweiligen Umwelt begründet ist, eine große Rolle spielt, ist sicher.

In unterirdischen Speicherorganen kommen größere Mengen von Reservefett nur selten vor. Die Wurzelknollen von *Cyperus esculentus*, die unter den Totenspeisen der alten Ägypter eine wichtige Rolle spielten, enthalten 27—28 % Fett, das sog. Erdmandelöl, das in Ägypten und Italien als feinstes Speiseöl gilt und auch in der Seifenfabrikation Anwendung findet. Nach Naegeli speichert das Rhizom von *Bupleurum stellatum* ziemlich viel Fett auf. Bei wintergrünen Blättern tritt bis zu einem gewissen Grade Fettbildung auf. In den Blattparenchymzellen verschwinden die Stärkekörner und Fetttropfen treten auf.

In Bakterienzellen sind Fetttropfen häufig, die Fettspaltung wird durch Lipasen ausgeführt. Bei Naturhefen findet sich Fett in den Vakuolen, bei Kulturhefen im Plasma verteilt; der Fettgehalt beträgt zwischen 2 und 5 % der Trockensubstanz. Ein Hefepilz, der zu dem im Saftfluß mancher Bäume vorkommenden *Endomyces vernalis* gehört, ist befähigt, aus zuckerhaltigen Substraten sowohl Eiweiß wie Fett zu bilden und zeitweise in beträchtlicher Menge aufzuspeichern; man hat gewisse Zellformen bei ihm beobachtet, die über 50 % Fett enthielten. In den höheren Pilzen sammelt sich das Fett oft in großen Tropfen an, so in den Sklerotien des Mutterkorns. Die Fettabscheidungen der Kalkflechten, die sich in eigentümlichen blasenartigen Auftreibungen der Hyphen, Ölhyphen, finden, bedürfen noch weiterer Untersuchung. Unter den Algen führen die Diatomeen und Peridineen regelmäßig Fett. Bei den Diatomeen ist es das erste sichtbare Assimilationsprodukt, wird bei kräftigem Wachstum sofort verbraucht, bei Wachstumshemmung gespeichert. In den Peridineen hat Schuett tafelförmige Inhaltskörper von verschiedener Größe angetroffen, die er als Fettplatten bezeichnet. Wichtig ist, daß die Chloroplasten von *Vaucheria* und anderen Siphoneen Fett bilden, das in Tröpfchenform erscheint. Unter den Moosen sind verschiedene Laub- und Lebermoose durch Fettgehalt ausgezeichnet, wobei jedoch zu beachten ist, daß die sog. Ölkörper der Lebermoose nicht zum Reservefett gehören, sondern physiologisch als Exkrete aufzufassen sein dürften. Unter den Pteridophyten sind die Sporen von *Lycopodium clavatum* hervor-

1) R. H. Schmidt, Über Aufnahme und Verarbeitung von fetten Ölen durch Pflanzen, Flora 1891, **74**, 300ff. — 2) E. Antevs, Zur Kenntnis der jährl. Wandlungen der stickstofffreien Reservestoffe der Holzpflanzen, Arkiv för Botanik 1916, **14**.

zuheben, die nach Langer bis 49,34 % fettes Öl enthalten. Auch Pollenkörner enthalten Fett, welches wahrscheinlich beim Keimen des Pollens verbraucht wird. Für die Pollenkörner von *Typha latifolia* werden 3,6 % Fett, für den Kiefernpollen 10,63 % angegeben.

Elaeoplast oder Ölbildner nannte Wacker ein in der Epidermis der jungen Blätter von *Vanilla planifolia* vorkommendes Organ, das aus einer plasmatischen Grundlage und Öl besteht. Diese Elaeoplasten kommen in vielen Monokotyledonen und in den Blüten von *Gaillardia* vor. Wie Raciborski bei *Ornithogalum umbellatum* ermittelt hat, entstehen sie als stark lichtbrechende Kügelchen, die immer am Pole des länglichen Zellkerns liegen und vermehren sich durch Neubildung aus dem Cytoplasma. Die Bedeutung der Elaeoplasten bleibt näher festzustellen.

Elaeosphären nennt Lidfors Inhaltskörper des Mesophylls und der Epidermis von Laubblättern, die aus fettem Öl bestehen, rundliche Form haben und im Plasma eingeschlossen sind. Sie sind weit verbreitet und anscheinend keine Reservestoffe. Bei den höheren Pflanzen gibt es überhaupt noch viele „Fett- und Ölkörper", deren Studium noch nicht abgeschlossen ist. Dazu gehören auch in den Chromatophoren ziemlich verbreitete, kleine, stark lichtbrechende Tröpfchen, die gewöhnlich als Öltropfen bezeichnet werden. Die Beobachtungen Schimpers, denen zufolge die Öltropfen erst in alternden Organen deutlich und dann nicht mehr resorbiert werden, sprechen dafür, daß man es in diesem Falle mit einem weit verbreiteten Auswurfstoff zu tun hat.

Zu erwähnen ist noch das Vorkommen von Fett in der Zellwand. Charakteristisch für verkorkte Wände ist ein reicher Gehalt an Fettsäure. Im Korke von *Quercus suber* finden sich nach Gilson 44 % rohe Fettsäuren. In welcher Bindung und Form sich die Komponenten des Korks im intakten Gewebe vorfinden, ist eine strittige Frage, da die Chemie der verkorkten Zellwände noch vielfach unaufgeklärt ist.

Im allgemeinen liegt das Fett im Gewebe gewöhnlich dort, wo es entsteht. Nur selten tritt es auf bis jetzt unbekannte Art hervor und bedeckt das betreffende Organ mit einer Fettschicht, so bei den Samen von *Sapium sebiferum* (*Stillingia*), die den chinesischen Talg des Handels liefern.

Außer den bisher behandelten Fetten, die Czapek unter der Bezeichnung Tropholipoide (Nahrungslipoide) zusammenfaßt, enthält jede Zelle in ihrem Plasma kolloidale Fettstoffe, die bis in die neueste Zeit als Lecithine angesprochen wurden. Es handelt sich hier indes nur um lecithinähnliche Lipoide, die Czapek unter der Bezeichnung Cytolipoide den Tropholipoiden gegenüberstellt. Phosphorfreie Cytolipoide (Cerebroside) sind bisher bei Pflanzen nicht nachgewiesen, kommen aber möglicherweise bei höheren Pflanzen vor.

An fast allen physiologischen Prozessen sind die Lipoide beteiligt. Man hat schon daran gedacht, den Fetten einen Grad von Artspezifität zuzusprechen, wie den Eiweißkörpern[1]). Nur in gemeinsamer Arbeit analytisch-chemischer und physiologisch-anatomischer Untersuchungen kann das bisher so auffallend wenig bebaute Gebiet vervollständigt werden. Erst dann kann die Frage, welche Rolle das Öl unter den Produkten der Lebenstätigkeit der

---

1) Vgl. Karl Hiero Pfeiffer, Über den Fettgehalt der Niere, Arch. f. wissenschaftl. u. prakt. Tierheilkunde, 1911, **38**, 1 u. 2.

Pflanzen in quantitativer und auch in qualitativer Beziehung spielt, ihre kausale Erklärung finden.

Mehrere Pflanzen aus sehr verschiedenen systematischen Abteilungen liefern Produkte, die nach Aussehen, Härte und Schmelzbarkeit dem Bienenwachs ähnlich sind. Man bezeichnet diese Stoffe als Pflanzenwachs, obwohl die chemischen Untersuchungen, deren freilich nicht allzu viele ausgeführt sind, ergeben haben, daß sie meist mit den Fetten übereinstimmen. Czapek faßt sie als Cerolipoide zusammen.

Auf vielen Pflanzenorganen, namentlich Blättern, Stengeln und Früchten, findet man nicht selten einen weißen oder weißlich-grauen Überzug, der sich leicht wegwischen läßt und die betreffenden Organe unbenetzbar macht. An den Pflaumenfrüchten, Weinbeeren und Kohlblättern ist dieser Reif deutlich ausgebildet und wird herkömmlicherweise als Wachs oder Wachsüberzug bezeichnet. Schon Chevreul fand, daß das Wachs der Kohlblätter dem nicht verseifbaren Anteil des Bienenwachses sich gleich verhält. In morphologischer Beziehung unterscheidet de Bary gehäufte Überzüge, Körnchenüberzüge, Stäbchenüberzüge und Krusten. Mit feinkörnigem Wachs sind z. B. die Vorhöfe der Spaltöffnungen der Coniferennadeln reichlich erfüllt, das als Transpirationsschutz dient. Alle diese Wachsmassen treten in der Membran auf und werden aus der Kutikula ausgeschieden. Bei einigen tropischen Gewächsen, besonders Palmen, erreichen die Wachsüberzüge eine bedeutende Mächtigkeit und können mechanisch abgelöst werden. Bei der Karnaubapalme, *Copernicia cerifera*, überzieht das Wachs beide Seiten der Blätter in einer bis 5 mm dicken, aus prismatischen, radial gestellten, dicht miteinander verbundenen Stäbchen bestehenden Schicht, die abgelöst die Abdrücke der Epidermis erkennen läßt. Das Karnaubawachs bildet hier offenbar eine Anpassung an den trockenen Standort und an das relativ trockene Klima von Ceará in Südamerika; denn die Palme bleibt frisch, wenn auch alles ringsum vertrocknet ist. Das sog. Palmwachs stammt von der auf den Anden in 2000—3000 m Höhe vorkommenden Wachspalme, *Ceroxylon andicola*. Von verkorkten Membranen hat man Wachsinkrustationen beim Weidenkork beobachtet. Mit wahren Wachskrusten sind die Früchte von *Banincasa cerifera*, einer *Cucurbitacee* Ostindiens, bedeckt. Die harte, braune Schale der erbsengroßen Myricafrüchte, namentlich *Myrica cerifera*, sind mit einer 0,1—0,3 mm dicken, schneeweißen Wachskruste überzogen, die von braunen oder schwarzen Pünktchen, drusenförmigen Anhängen der Fruchthaut, durchsetzt sind, so daß die Wachsdecke der Myricabeeren keine zusammenhängende Kruste bildet und aus einem Haufwerk von Körnchen, Nadeln und Blättchen besteht. Das Wachs (Myrtel- oder Myrthenwachs) läßt sich daher nur in Pulverform von den Schalen ablösen.

Besonders reich an wachsartigen Substanzen ist das Periderm der in Südafrika vorkommenden Geraniaceengattung *Sarcocaulon*. (Vgl. Abb. 117.) Sie lebt in äußerst trockenen Gebieten und benutzt zum Schutz gegen austrocknende Winde einen sehr starken Panzer aus Wachs. Die Pflanzen brennen wie Pech und Siegellack und werden deshalb Buschmannkerzen (Kerzenstrauch) genannt. Ihren Panzer findet man häufig auf großen Strecken zahlreich herumliegend vor, während die gesamte übrige Pflanzensubstanz infolge von Verwesung vollständig verschwunden ist. Wo solches Fett- oder Wachsmaterial durch Wind und Wetter zusammengetriftet wird, können ganze Ablagerungen entstehen. Die Urmaterialien solcher Ablagerungen hat

H. Potonié[1]) mit dem Namen Liptobiolithe zusammengefaßt. Eine derartige rezente Ablagerung, von der freilich die Pflanzen, welche das Material geliefert haben, nicht bekannt sind, ist der am Tanafluß in Britisch-Ostafrika abgelagerte Denhardtit (vgl. auch Seite 754). Ein anderer Liptobiolith ist der durch weißgelbe Farbe ausgezeichnete Pyropissit (vgl. auch Seite 752) (Wachskohle) des Weißenfels-Zeitz-Altenburger Braunkohlenbezirks, auf dessen ehemals reiches Vorkommen die Schwelindustrie dieses Reviers zurückgeht.

Die Wachsüberzüge bei Früchten werden nach mehrmaligem Abbürsten regeneriert. Die Epidermis produziert solange Wachs, als sie lebendes Plasma enthält. Unterirdischen und submersen Organen fehlen Wachsüberzüge. Aber selbst an auftauchenden Teilen von *Myriophyllum proserpinacoides* hat

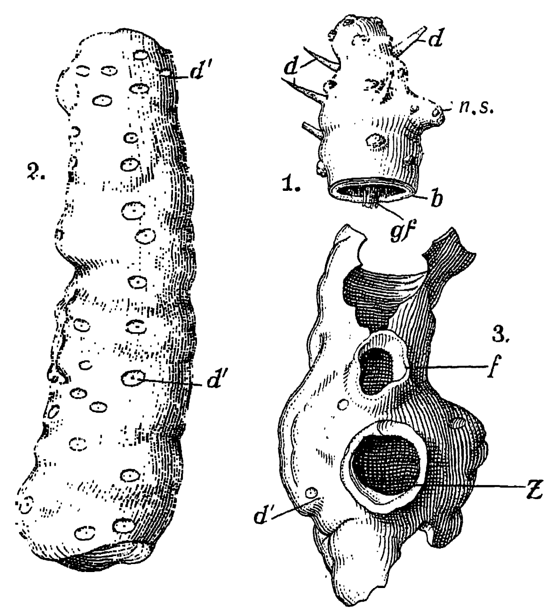


Abb. 117. *Sarcocaulon rigidum* Schinz aus Deutsch-Südwestafrika. 1. Sproßstück mit der Wachs liefernden Gewebeschicht b, gf Gefäßbündel, d Dornen, ns neue Sproßanlagen; Stadium der beginnenden Cerisierung. 2. Abgestoßener Wachsmantel, d' Durchtrittstellen der ursprünglich vorhandenen Dornen. 3. Desgleichen mit den von den ursprünglichen Zweigen gebildeten Ausgüssen Z. — (Natürliche Größe.)

H. Tittmann vorübergehend Wachsbildung nachgewiesen. In allen diesen Fällen tritt der Wachsüberzug an der Oberhaut der Stengel, Blätter und Früchte auf. Selten findet die Produktion wachsartiger Stoffe im Innern der Zellen statt.

Das im Innern der Gewebe auftretende sog. Wachs gehört fast stets zu den Fetten, so das Wachs der Rhusfrüchte (Japanwachs), das richtiger als Japantalg zu bezeichnen ist. Der Japantalg besteht hauptsächlich aus Fettsäuren und dient als Anlockungsmittel zur Verbreitung der Samen durch Tauben. Das Fett ist sowohl im Mesokarp (40—65 % bzw. 21 %, bezogen auf die ganze Frucht) wie in den Kotyledonen (36 % bzw. 26,5 %)

1) H. Potonié, Die rezenten Kaustobiolithe, Berlin 1907.

enthalten. Die ersten Wachskörnchen entstehen innerhalb des Protoplasmas chlorophyllfreier Zellen; zu ihrer Bildung wird Stärke verbraucht. Im Embryo hat das Fett noch normale Konsistenz und dient als Reservestoff. Erst im Mesokarp der reifenden Frucht nimmt es wachsartige Konsistenz an und lagert sich in Form weißer Krusten den Zellwänden an. Im Innern der Zelle tritt das Wachs außerdem auf in den Früchten von *Myristica ocuba*, im Milchsafte von *Ficus ceriflua* und im Stengelparenchym mehrerer Balanophoreen. Hier kommt das Wachs in so großen Mengen vor, daß man z. B. bei *Balanophora elongata* in Java mit dem Saft der zerstoßenen Knollen Bambusstengel bestreicht und diese direkt als Kerzen („benjeng") verwenden kann. In Südamerika (Neugranada) werden die Zweige von *Langsdorffia* als sog. Siejas auf den Märkten verkauft und als Kerzen verbrannt. In dem als Balanophorin bezeichneten Inhaltsstoff hat M. Simon Palmitinsäure nachgewiesen. Eine eigentümliche Form des Vorkommens vegetabilischen Wachses hat E. Schaer in der Rinde von *Fouqiera splendens*, der Stammpflanze des Ocotillawachses nachgewiesen; die wachsartigen Substanzen kommen hier in der Membran der Bastfasern vor. Das von C. Hoffmeister aus der Leinfaser dargestellte Flachswachs hat wahrscheinlich seinen Sitz in der Leinfaser; es besteht aus Phytosterin, Cerylalkohol, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol- und Linolensäure. In der Blumenkrone von *Jasminum* ist Wachs durch Radcliffe und I. Allan nachgewiesen worden.

Das chinesische Wachs ist eine pathologische Wachsausscheidung, hervorgerufen durch die Schildlaus, *Coccus ceriferus*, die auf verschiedenen Bäumen Chinas, besonders auf *Ligustrum lucidum* lebt. Man überträgt jedoch das Tier auf die am Rande der Felder kultivierten etwa 3 jährigen Eschen, *Fraxinus chinensis*, löst, sobald die Wachsproduktion ihren Höhepunkt erreicht hat, die Rinde von den Bäumen, erwärmt sie in eisernen Töpfen mit Wasser und schöpft das Wachs ab, das dann umgeschmolzen wird. Auch bei der Buchenrinde ist pathologische Wachsbildung beobachtet worden.

Ob die Wachsüberzüge aus Bestandteilen der Zellmembran gebildet werden oder ob sie im Protoplasma entstehen und an der Stelle ihrer Lokalisation zur Ausscheidung gelangen, ist experimentell noch nicht untersucht worden. Auch hier bietet sich für Chemie und Physiologie noch ein weites Feld, das sich unmittelbar an die Erforschung der fetten Öle anschließt.

Benutzte Literatur:

Zusammenfassende Darstellung vom physiologischen Standpunkt bei F. Czapek, Biochemie der Pflanzen I, 2. Aufl. 1913, S. 709—820; vom Standpunkt der technischen Rohstofflehre K. Mikosch, Pflanzenfette und vegetabilisches Wachs, in J. v. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs I, 3. Aufl. 1914, S. 623—728. Ersatzstoffe: L. Diels und E. Gilg, Fette und Öle in L. Diels, Ersatzstoffe aus dem Pflanzenreich, 1918, S. 190—218. Anatomie: de Bary, Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane in W. Hofmeisters Handbuch der physiologischen Botanik 1877, S. 87—93; Mikrohistochemie: H. Molisch, Mikrochemie der Pflanzen 1913, S. 102ff. und O. Tunmann, Pflanzenmikrochemie 1913, S. 154ff.; Pharmakognostisches in A. Tschirsch, Handb. d. Pharmakognosie II, 1, 1912, S. 545; Vorkommen und Verbreitung in O. Wehmer, Die Pflanzenstoffe 1911; Systematisches und Verwendung in A. Engler und K. Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien (mit den Nachträgen bis 1915).

Wachse.

Von Ragnar Berg.

Physiologische Herkunft.

Die Wachsarten sind in der organischen Welt bei allen Landtieren und -pflanzen ebenso allgemein anzutreffen wie die Fette, aber nur selten in technisch verwertbaren Mengen. Die Schicht auf der Oberhaut des Organismus, die teils eine übermäßige Verdunstung der Körperflüssigkeiten verhindern, teils die dem Einfluß der Luft am meisten ausgesetzte Oberhaut glatt und geschmeidig halten soll, besteht nämlich fast stets zum großen oder größten Teil aus wachsartigen Körpern[1]). Jede Blume, jedes Blatt, jeder grüne Teil ist mit einem Wachsüberzug versehen und der sogenannte „Reif" oder „Dunst" ist ebenfalls nichts anderes. Auch bei allen Tieren, die keinen schleimigen Hautschutz besitzen, ist die Hautsekretion, der „Schweiß", wachshaltig[2]).

Selten wird die Wachsmenge so groß, daß sie ohne weiteres dem unbewaffneten Auge auffällt, aber durch pathologische Zustände (z. B. als Reaktion auf übermäßige Nahrungszufuhr sowie auf Verletzung oder andauernde Reizung der Oberhaut) kann die Wachsproduktion bisweilen außerordentlich gesteigert werden. Ein solches Produkt scheint das Obreguin (vgl. S. 461) zu sein, ferner der Wachsfluß in den Blattnarben einiger Palmenarten, der dem Harzfluß der Nadelbäume oder dem Gummifluß der Prunusarten entspricht. Den Einfluß übermäßig guter Ernährung können wir deutlich bei den verschiedenen Coccusarten studieren, unter denen der Erzeuger des chinesischen Insektenwachses ein Schulbeispiel ist.

Sonst wird nur so viel Wachs produziert, als gerade nötig ist, um die Oberhaut geschmeidig zu halten. Bisweilen ist aber das produzierte Wachs so widerstandsfähig, daß es nicht wie sonst nach kurzer Zeit von Staub, Sturm und Regen weggeführt wird, sondern harte, spröde Schüppchen oder Krusten bildet, die endlich als Ganzes von der Oberfläche abspringen, wie z. B. das Karnaubawachs. Bei den Landtieren findet man Wachs in größeren Mengen nur als Folge eines pathologischen Zustandes. Die pathologischen Fälle entstehen — außer, wie oben gesagt, durch Überfütterung — dadurch, daß einzelne Partien des äußeren, hautbildenden Keimblattes unter die des inneren ver-

---

1) Vgl. auch d. Hdb. Bd. I, S. 15. — 2) Ich muß hier den von Liebreich (Virchows Archiv, B. **121**) geäußerten Ansichten entgegentreten. Nach ihm sollten die tierischen Fettüberzüge aus Cholesterinkörpern, die pflanzlichen dagegen aus (sc. alifatischen) Wachsen bestehen; heute wissen wir, daß beide Cholesterinwachse enthalten, die oft zum Verwechseln ähnlich sein können.

sprengt werden und sich im Körper zu geschlossenen, isolierten Höhlen (Dermoidcysten, s. S. 724) entwickeln, die auf der dem Hohlraum zugewendeten Seite durch Oberhaut ausgekleidet sind. Auch hier behält die Oberhaut ihre normalen Funktionen und sondert, wie gewöhnlich, „Schweiß" ab, dessen wässrige Anteile jedoch wieder resorbiert werden, während die wachsartigen sich im Hohlraume ansammeln. Weiter können Wachsarten sich bei krankhaften Zuständen in größeren Mengen aus den Körperflüssigkeiten (z. B. einige Arten von Gallensteinen, Ambra usw.), bisweilen auch in geschlossenen Eiterhöhlen ausscheiden. Eine Ausnahme finden wir bei vielen Vögeln, vor allem bei den Schwimmvögeln, deren Bürzeldrüsen ziemlich erhebliche Mengen Wachs enthalten, sowie beim Nasensekret des Eissturmvogels. Bei den im Meere lebenden Säugetieren, vor allem beim Pottwal, finden wir das Wachs ebenfalls in völlig geschlossenen Körperhöhlen, besonders im Knochengerüst des Schädels; vielleicht stehen auch diese Wachsansammlungen in genetischem Zusammenhang mit den Dermoidcysten.

Eine Wachsabsonderung besonderer Art liegt bei einigen höherstehenden Insekten vor, vor allem bei den Bienen und ihren Verwandten, wo sie ein ganz normaler Vorgang, vielleicht ursprünglich eine Folgeerscheinung einer mit dem Honigsammeln zusammenhängenden Überfütterung ist. Ebenso wird man die massenhafte Wachsproduktion einiger Schildlausarten, die nie mehr die Stelle, wo sie einmal eine Pflanze angezapft haben, verlassen, sondern dort leben und sterben, durch die mühelose Überfütterung erklären. Bei den Bienen läßt die Verwendung des Wachses zu altruistischen Zwecken die Frage noch merkwürdiger erscheinen.

Diese merkwürdige Wachsabsonderung der Insekten muß wohl nur als ein Sonderfall einer im Insektenleben allgemeinen Erscheinung betrachtet werden[1]). Bei fast allen Insekten gibt es in der Leibeshöhle und in der Umgebung der Tracheen gewisse gelblichrote Zellen, die Oinocyten, wegen ihres Gehaltes an Wachskristallen auch Cerodocyten genannt. Diese Zellen dienen der Aufspeicherung von Reservenahrung, entsprechen also dem Fettgewebe der höheren Tiere. Die wachsbildenden Organe der Insekten sind offenbar nur besonders differenzierte Cerodocyten, bei denen die Wachsabsonderung nicht mehr als Reservenahrung dient, sondern andere Zwecke zu erfüllen hat.

Begriffsbestimmung der Wachsarten.

Die Wachse sind Ester von hochmolekularen, ein- oder zwei-, selten mehratomigen Alkoholen und unterscheiden sich dadurch scharf von den Fetten, die Ester des dreiwertigen Glyzerins sind. Nicht so scharf ist die Grenze zwischen Wachsen und Harzen zu ziehen. Beide können Ester ein- oder mehrwertiger Alkohole sein, die einander oft nahe verwandt sind (Cholesterinkörper); dann enthalten jedoch die Harzester typische, hochmolekulare, hydroaromatische Harzsäuren, die gewöhnlich mehrwertig sind. Die Ähnlichkeit in physikalischer und chemischer Hinsicht ist oft sehr groß, doch unterscheiden sich beide Körperklassen durch ihr Verhalten gegen Alkohol. Die Wachse sind in kaltem 80 %igen Alkohol nur sehr wenig oder gar nicht löslich (beim Erkalten warmer Lösungen fallen sie oft schön kristallisiert aus). Die Harze sind dagegen gewöhnlich in kaltem Spiritus leichter löslich, die wenigen schwerlöslichen sind

1) Hollande, Arch. d'Anat. micr. 1914, **16**, 1.

aber immer durch ihre chemische Zusammensetzung (Gehalt an Harzsäuren oder Harzalkoholen, also kondensierten, hydrierten Anthracen- oder Retenalkoholen) als echte Harze leicht erkennbar.

Hochinteressant und dem Physiologen vor allem neue Gesichtspunkte bietend dürfte das bis jetzt arg vernachlässigte Studium der Herkunft der Wachsarten sein. Das Vorkommen der Palmitinsäure und anderer Fettsäuren in den Wachsen deutet auf einen genetischen Zusammenhang zwischen Fetten und Wachsen, das Vorkommen von hydriert-cyklischen Alkoholen in manchen (wenn nicht in allen) Wachsarten deutet dagegen auf einen Übergang zu den Harzen. Ich war sogar anfangs im Zweifel, ob ich das Wollfett zu den Wachsen oder Harzen zählen sollte, und ebenso, wohin ich manche Blatt- und Obstwachse führen sollte, die genau wie die Gummilacke mehr oder minder leicht in ausgesprochen harzige und wächserne Teile zerlegbar sind. Schließlich habe ich mich Tschirchs[1]) Vorgehen angeschlossen, der von solchen Gemischen nur die Harzbestandteile behandelt und erwähne hier meinerseits nur die ausgesprochen den Wachsarten zuzuzählenden Substanzen, einerlei, ob sie nun selbständig oder in Gemischen auftreten.

Tschirch unterscheidet folgende, eigentliche Harzbestandteile: die gerbstoff- und phenolartigen Tannole und ihre Ester mit aromatischen Säuren (Resinotannole) oder mit Harzsäuren (Tannolresine), die rein phenolartigen Resinole und ihre Harzsäureester (Resinolresine oder kurz Resine), freie Harz- oder Resinolsäuren und indifferente, sauerstoffhaltige Resene. Die Resene werden von Tschirch[2]) mit Vorbehalt als Oxypolyterpene angesprochen, eine Anzahl dieser Resene dürfte wohl aus Cholesterinestern bestehen. Ebenso ist es wiederholt gelungen, Resinole und Resinolsäuren durch reduzierende Mittel in Terpene oder Polyterpene überzuführen[3]), und auch bei den Tannolen wurden schließlich von Tschirch[4]) Beziehungen zu den Terpenen (Kampher- und Kamphoronsäure) gefunden. Die umgekehrte Reaktion, die Synthese der Harzbestandteile aus Terpenen, ist zwar noch nicht mit Sicherheit ausgeführt worden, obgleich schon auch hier beachtenswerte Erfolge erzielt worden sind[5]).

Wie zwischen den Harzkörpern und den Terpenen lassen sich auch zwischen Harzkörpern und Wachsarten, besonders Cholesterinwachsen, viele Beziehungen auffinden. Die Amyrine werden sogar von Tschirch als Harzalkohole angesprochen, obgleich schon Westerberg[6]) gezeigt hat, daß man sie als wahre Cholesterinkörper auffassen muß. Schon Berzelius[7]) machte auf die Ähnlichkeit mancher Harzsäuren mit dem Cholesterin aufmerksam und die Metakopaivasäure wurde von ihrem Entdecker Mach[8]) Metacholestol genannt, um diese Ähnlichkeit schon im Namen auszudrücken, und als das Anfangsglied einer neuen Cholesterinreihe bezeichnet. Endlich geben eine

1) A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. 2. Aufl., Gebr. Bornträger, Leipzig 1906. — 2) Tschirch, Die Harze, S. 1079. — 3) Wallach u. Rheindorff, Ann. 1892, **271**, 308; Ber. 1878, **11**, 2174; 1879, **12**, 1716; 1880, **13**, 1604; 1883, **16**, 351; Renard, Ann. Chim. Phys. 1884, (6) **1**, 223; Bruylants, Ber. 1875, **8**, 1463; Westerberg, Ber. 1886, **19**, 2167; vgl. a. Tschirch, Die Harze, S. 162ff., 1077. — 4) Tschirch, Die Harze, S. 35, 723; Tschirch u. Conrady, Archiv der Pharm. 1894. — 5) Tschirch, Die Harze, S. 1077; Bouchardat, Compt. rend. 1879, **90**, 1117; Tilden u. Wallach, Ann. 1887, **238**. 88; Harries, Ber. 1902, **35**, 3256. — 6) Westerberg, Ber. 1887, **20**, 1242. — 7) Berzelii Jahresber. 1837, **16**, 256. — 8) Mach, Monatsh. f. Chem. 1894, **15**, 643.

überaus große Zahl von Harzsäuren und anderen Harzkörpern die bekannten Farbenreaktionen der Sterine in schönster Weise[1]); auf einer solchen Reaktion beruht ja der Nachweis von Harz im Bienenwachs (siehe S. 562).

Andererseits ergeben sich auch Beziehungen zwischen den Wachsarten und den Terpenen. Durch Reduktion von Cholesterinkörpern sind schon mehrfach terpenartige Substanzen erhalten worden, so z. B. nannte Liebermann das Cholestol (vgl. S. 482), um diese Beziehungen deutlich zu machen, geradezu Oxychinoterpen und beschreibt[2]), wie er durch dessen Reduktion zu einem wahren Polyterpen kam; ein ähnliches oder gar identisches Polyterpen erhielt er in gleicher Weise aus Cholesterin.

Aus der nahen Verwandtschaft und dem gemeinsamen Vorkommen von Fetten, Wachsen, Harzen und Terpenen haben wir jedenfalls das Recht auf einen gemeinsamen Ursprung zu schließen. Daß die Fette in den Pflanzen aus Kohlenhydraten entstehen, ist ja jedem Physiologen geläufig (vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 21 ff.). Dagegen wissen wir wenig über die Bildungsweise der Harze; wahrscheinlich entstehen sie aus Kohlenhydraten (Zellulose) direkt oder stufenweise über Terpene von niedrigerem Molekulargewicht. Tschirch[3]) nimmt letzteres für die Resene an, meint aber, daß die Resinole und Resinolester nicht aus ätherischen Ölen (sc. Terpenen) entstehen, da sie hydrierte Retene seien. Das wird wohl aber nicht hindernd im Wege stehen, denn vor einigen Jahren hat die Untersuchung über die beiden Santalole (bekanntlich Sesquiterpenalkohole) ergeben, daß diese hydrierte Phenanthrenabkömmlinge sind oder doch nach Semmler[4]) eine solche Konfiguration besitzen (hydrierte Naphthaline mit einer α-, δ-Bindung und einer langen, ungesättigten Nebenkette in β-Stellung), daß sich Phenanthrenabkömmlinge u. U. daraus bilden können. Bekanntlich neigen die Santalole auch außerordentlich zu „Schmierenbildung" und tatsächlich gelang es auch Berg[5]) durch Behandlung von α-Santalol mit HJ und Destillation der entstandenen, klaren Harzmasse mit Zinkstaub oder Kochen des Harzes mit Kaliumäthylat ein klares, hartes und sprödes Harz zu gewinnen, das ebenso wie die Resinolharze sowohl die Liebermannsche als die Salkowski-Hessesche Cholesterinreaktion in schönster Weise gab und, wenn auch nur sehr schwierig, jedenfalls kolloidal in Kalilauge löslich war. Demnach wird man wohl auch für die Resinolharze die Möglichkeit der Bildung aus Polyterpenen zugeben müssen, und man dürfte beim näheren Studium der Polyterpene noch manche Körper auffinden, die sich ebenfalls in Resinole überführen lassen. Die ätherischen Öle, also die Terpene, entstehen aber nach Semmler[6]) offenbar aus einfacheren, alifatischen Körpern, aus denen dann durch wechselweise Reduktion und Oxydation in Verbindung mit abwechselnder Wasseranlagerung

---

1) Tschirch, Die Harze, S. 1082, 1085, 1088, 1090, 1091. — 2) Liebermann, Ber. 1885, **18**, 1808. Einen entfernteren Zusammenhang haben in letzter Zeit auch Schrötter und Weitzenstein (Monatsh. f. Chem. 1905, Heft 5) nachgewiesen, indem sie sowohl aus Cholesterin wie aus Kampher und aus Terpentinöl eine Rhizocholsäure: $C_8H_6O_7$ bei der Oxydation erhielten, und Windaus (Diss. Freiburg i. Br. 1903) wies nach, daß die bei den Terpenen so allgemein vorkommende Isopropylengruppe auch im Cholesterin vorhanden sein muß. — 3) Tschirch, Die Harze, S. 1077. — 4) Semmler, Ber. 1907, **40**, 1120. — 5) Berg, nach nicht veröffentlichten Versuchen. Dagegen wurde mit den Harzen, die bei der Wasserdampfdestillation der Santalole oder Santalale entstehen, keine Cholesterinreaktion erhalten. — 6) Semmler, Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen. Veit & Co. Leipzig 1905—1907, **1**, 12 ff.

und Wasserabspaltung, Ringschließungen und Ringsprengungen die höheren Terpene bis zu den kompliziertesten gebildet werden können[1]). Semmler läßt es zwar unentschieden, ob die Terpene direkt aus Kohlenhydraten oder auf dem Umwege über die Eiweißkörper und ihre Spaltungsprodukte entstehen; für das letztere spricht nur die scheinbar stets verzweigte Kohlenstoffkette der Terpene, während diese Ketten in Stärke usw. fast immer gerade sind. Diese Seitenketten sind aber stets sehr einfach und können auch aus einfachen, geraden Ketten durch die einfachsten Reaktionen entstehen. Die Formel der Terpene enthält doch gewöhnlich ein Multipel von sechs Kohlenstoffatomen, die durch endständige Kondensation mit Aceton und weitere Anlagerung von Formaldehyd an eine Doppelbindung gerade das Kohlenstoffskelett der alifatischen Terpene ergeben würde. Außerdem spricht gegen die Bildung aus Eiweißstoffen, daß kein Terpen Stickstoff oder Schwefel enthält. Zum Schluß hat noch Lifschütz[2]) eine Brücke von den Fetten zu den Wachsarten gefunden, indem er in letzter Zeit aus Ölsäure durch Oxydation mit Permanganat usw. eine cholesterinartige Säure erhielt, die sowohl Liebermanns als Salkowski-Hagers Cholesterinreaktion gibt.

Es scheint also, als ob die Pflanzen, wenn sie wohl auch zur Wachsbildung aus Eiweiß sicherlich befähigt sind, in der Hauptsache jedoch die lipoidartigen Stoffe aus Kohlenhydraten aufbauen. Die Kohlenhydrate enthalten jedoch nur kurze Kohlenstoffketten, deren Kohlenstoffatome gewöhnlich mehr oder minder mit Sauerstoff beladen sind, weshalb zur Synthese der höheren Fettsäuren oder Wachsalkohole nicht nur eine Synthese längerer Kohlenstoffketten, sondern auch eine Hydrogenisation, ein Ersatz von Carboxyl- oder Hydroxylsauerstoff durch Wasserstoff unbedingt nötig ist. Voit und Pettenkofer haben auch angenommen, daß wenigstens die höheren Tiere nicht imstande seien Lipoide aus Kohlenhydraten zu bilden und führten das Entstehen dieser Stoffe auf die Eiweißstoffe zurück. In neuerer Zeit hat man auf Grund leider sehr ungenauer Versuche das Gegenteil angenommen, aber die genaue Würdigung der in der Literatur enthaltenen Versuchsresultate führt doch zu dem Schluß, daß die Säugetiere Fett nicht aus Kohlenhydraten bilden können. Hofmeister[3]) führt zwar aus, daß unsere bisherigen Kenntnisse über die Zusammensetzung der Eiweißkörper keine Anhaltspunkte für die Abstammung der Fette, des Cholesterins und der Gallensäuren aus den Eiweißstoffen ergeben. Er übersieht jedoch dabei, daß auch bei den bestbekannten Eiweißstoffen wir ihre Zusammensetzung nur zu etwa 70 % kennen, und daß gerade die hochmolekularen Bestandteile uns bisher unbekannt geblieben sind. Weiter kennen wir bisher überhaupt keinen Fall von einer Synthese längerer Kohlenstoffketten im Organismus der Säugetiere, und ebensowenig kennen wir ein Beispiel wirklicher Hydrogenisation bei den Tieren. Wir sind deshalb gezwungen anzunehmen, daß die Wachsarten der höheren

---

1) So kann man jetzt schon im Laboratorium vom synthetisch darstellbaren, alifatischen Citronellol, also auch von den Verwandten, dem Geraniol oder dem Linalool zum gesättigten, hydrocyklischen Menthon, dem einfach ungesättigten, ebenfalls cyklischen Pulegon oder Terpineol, zum doppelt ungesättigten, hydrocyklischen Limonen oder dem rein aromatischen Cymol kommen und aus diesen oder ähnlichen Verbindungen dann die höheren Terpenkörper aufbauen (Kamphersynthese!). — 2) Lifschütz, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1907, **55**, 1; 1908, **56**, 446. — 3) Hofmeister, Arch. exp. Path. u. Pharmak. 1908, Schmiedeberg-Festschrift 273.

Tiere mit Sicherheit aus den Lipoiden der Nahrung oder aus Eiweißstoffen aufgebaut werden. Nur bei den Vögeln (Gänsen) scheinen derartige Synthesen möglich zu sein. (Vgl. auch über die Bildung des Bürzeldrüsensekretes, S. 638.)

Schwierigkeiten bei der Untersuchung.

Leider ist die große Mehrzahl der Wachse, wenn überhaupt, nur sehr oberflächlich untersucht worden, und viele, besonders ältere Untersuchungen sind ungenau oder geradezu falsch. Man sieht allzu oft die bei oberflächlicher Untersuchung anscheinend einheitlichen Produkte als chemische Individuen an, ohne zu bedenken, daß die hochmolekularen Komponenten in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sich so außerordentlich ähneln. Bei mehreren Fettsäuren wurde dies erst wieder durch die sorgfältigen Arbeiten von Holde, Ubbelohde und Marcusson[1]) nachgewiesen; Windaus[2]) hat verschiedene, bislang als einheitlich angesehene Cholesterine[3]) zerlegt usw. Ähnliche systematische Arbeiten könnten bei den Wachsen eine Unzahl von falschen Angaben aufdecken (vgl. z. B. auch Cocawachs, S. 484).

Um noch eine hiermit nahe zusammenhängende Sache kurz zu streifen: die Ester der cholesterinartigen Alkohole sind oft außerordentlich schwer verseifbar, was von den Analytikern zuerst beim Wollfett beobachtet wurde und von Tschirch[4]) bezüglich der Harzkörper mehrmals nachdrücklich hervorgehoben wird. Wie viele Alkohole usw., deren angebliche Zusammensetzung jetzt im vollsten Widerspruch zu ihrem physikalischen Verhalten steht, werden sich wohl noch bei energischer Verseifung als Cholesterinester von doppeltem oder noch höherem Molekulargewicht herausstellen[5])? Jetzt nachdem wir in der Verseifungsmethode von Berg-Bohrisch ein besseres Spaltungsmittel als in den alten Methoden besitzen, darf man wohl auf eine Besserung in dieser Hinsicht hoffen.

Diese zweifelhaften Untersuchungen sind aber dennoch im Folgenden mit aufgenommen, weil eine auch nur einigermaßen ausführliche Zusammenstellung der untersuchten Wachsarten bis jetzt überhaupt völlig fehlt. (Anspruch auf absolute Vollständigkeit soll aber auch hier nicht erhoben werden.) In diesem Teil werden die Pflanzenwachse und Tierwachse getrennt und in beiden Gruppen wieder für sich die hauptsächlich alifatische bzw. cholesterinartige Alkohole enthaltenden Wachse besprochen werden.

---

1) Holde, Ubbelohde, Marcusson, vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 31, 238, 242. — 2) Windaus u. Haut, Ber. 1906, **39**, 4378; Windaus u. Welsch, Ber. 1909, **42**, 612. — 3) Hier wie überall in dem Abschnitt „Wachsarten" wird Cholesterine als Sammelname statt Cholesterinkörper benutzt, darin sind also nicht nur Gallencholesterin, sondern auch Phytosterin, Ergosterin, Amyrin, kurz alle hierher gehörenden Alkohole eingeschlossen. — 4) Tschirch, vgl. S. 492, Fußnote 4. F. Schulz (Chem. Rev. 1912, **19**, 291) gibt an, daß Abietinsäuremethylester durch die Methode nach Koettsdorfer nur zu 12—15%, nach Henriques gar nur zu 5% verseift werden kann. Ein daraufhin angestellter Versuch von Berg nach der Xylolmethode ergab die völlige Verseifung des Esters. — 5) Siehe z. B. beim Psyllawachs, S. 623, sowie S. 466, 467, 473, 479, 504 usw.

A. Pflanzenwachse.

a) Alifatische Wachse[1]).

1. Alyxiawachs.

Alyxia stellata R. u. S., eine in Niederländ.-Indien heimische Conifere, enthält nach Boorsma[2]) ein in Petroläther lösliches Wachs, das aus einem bei 76° schmelzenden Alkohol und einem Ester vom Schmelzpunkt 87° besteht. Das Wachs wird durch einen im Holze des Baumes wuchernden Pilz ausgeschieden; nähere Angaben über das Wachs fehlen. Über die ganz anders zusammengesetzten, echten Nadelholzwachse vgl. Coniferenwachse S. 451.

2. Balanophorenwachs[3]).

Die Balanophoren sind Schmarotzer von nur 5—6 cm Höhe, die auf den Wurzeln anderer Pflanzen wachsen. Das ganze Parenchym der hierher gehörenden, brasilianischen *Langsdorffia hypogaea* Mart. und der javanischen *Balanophora*-Arten ist so stark mit einer Wachsmasse durchsetzt, daß sie beim Anzünden mit leuchtender Flamme brennen. Aus den zerquetschten und um dünne Holzstäbe gepreßten Pflanzen stellen die Eingeborenen Fackeln her, die sehr schön brennen sollen. Durch Extraktion erhält man das Wachs aus den Pflanzen als eine graugelbe Masse (Schmp. etwa 100°), die ein Gemenge von Wachs, Harz und Fett darstellt. Der aus dem Gemenge durch Behandeln mit Alkohol, Äther usw. isolierte Wachskörper, das Balanophorin: $(C_{12}H_{2}O)_x$, ist dem Bienenwachs in Aussehen und Konsistenz sehr ähnlich, sehr wenig in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol usw. löslich und enthält keine freie Säure. $D^{15}_{15} = 0{,}995$, Schmp. 56—57°. Das Wachs ist eigentümlicherweise in kalter, konzentrierter Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich und wird durch Wasserzusatz unverändert wieder abgeschieden[4]). Es wird gewöhnlich durch Auskochen der zerquetschten Pflanzen mit Wasser gewonnen. Nach M. Simon[5]) ist das Balanophorin nicht mit Wasserdämpfen flüchtig; es riecht beim Erhitzen akroleïnartig, ohne jedoch Akroleïn zu entwickeln. Bei der Vakuumdestillation wurden zwei Fraktionen erhalten: bei 240°—250° ging Stearinsäure über, zwischen 350° und 370° dagegen eine gelbe, durchsichtige, spröde Masse, die durch alkoholisches Kali nicht verändert wurde und wenig in Alkohol, leicht in den sonstigen organischen Lösungsmitteln löslich war. Bei der Kalischmelze gab Balanophorin ebenfalls Stearinsäure. Jedenfalls liegt wohl ein esterartiger Körper vor.

3. Baumwollwachs.

C. Piest[6]) erhielt beim Extrahieren von roher Baumwolle (amerikanischen Linters) mit Benzol 0,87%, mit Petroläther 0,5%, mit Äther 0,74% und mit absolutem Alkohol 1,27% Extrakt. Das Ätherextrakt ähnelt dem Japanwachs: Schmp. 55°—60°, V.-Z. 163,2, J.-Z. 3,8. Das Alkoholextrakt zeigte

1) Sogenannte Wachse, die aus Glyzeriden bestehen, wie z. B. Afridiwachs, Cay-cay-Wachs, Kapbeerenwachs, Myrtenwachs, Japanwachs usw. sind im II. Bande ds. Hdbs. aufgenommen. — 2) Boorsma, Chem. Centralbl. 1907, II, 165. — 3) Schaedler, Technol. d. Fette usw., 2. Aufl., Bd. I, S. 880. — 4) Poleck, Ann. 1848, **67**, 179. — 5) Simon, Chem.-Ztg. 1910, **34**, 1213; Monatsh. f. Chem. 1911, **32**, 89. — 6) Piest, Ztschr. f. angew. Chem. 1912, **25**, 396.

mehr Fettähnlichkeit: V.-Z. 159, J.-Z. 22,1. Kurz vorher hatten E. Knecht und J. Allan[1]) bei der Extraktion verschiedener Baumwollsorten mit Benzin 0,38—0,55 % Ausbeute bekommen; das Extrakt aus einer nur mechanisch gereinigten, ägyptischen Baumwolle bestand zu 70 % aus einem in Alkohol leicht löslichen Wachs vom Schmp. 66°—67° und zu 30 % aus einem in Alkohol unvollständig löslichen Wachs vom Schmp. 68°.

Die extrahierte Baumwolle spinnt sich schlechter als rohe, zeigt aber größere Reißfestigkeit; Ersatz des Wachses durch Paraffin setzt die Reißfestigkeit um 30 % und mehr herab.

4. Candelillawachs.

(Candaliawachs, Candeliawachs, Candanillawachs.)

Als Stammpflanze für dieses, in den letzten Jahren viel besprochene Wachs werden *Pedilanthus pavones* und *Euphorbia antisyphilitica*, beide Euphorbiaceen, angegeben. Die Pflanze soll ein im südwestlichen Texas, Arizona, Südkalifornien, Neu-Mexiko und nördlichem Zentralamerika heimisches Unkraut sein, das auf seinen oberirdischen Teilen das Wachs ausscheidet.

Gewinnung.

Es wurde schon vor bald einem halben Mannesalter in Mexiko industriell ausgebeutet[2]), ist aber zu wirtschaftlicher Bedeutung erst durch die rührigen Nordamerikaner gelangt. Das erste Patent auf die Herstellung von Wachs aus dieser Pflanze wurde C. Hill[3]) in Texas erteilt, und in demselben Jahre bildete sich eine größere Gesellschaft in Monterey, um ein mexikanisches Patent auszunutzen[4]). Schon zwei Jahre vorher hatte aber W. Willet[5]) für 1000 Dollars für 5 Jahre von der Regierung das Recht gekauft, die Pflanze auf den Regierungsländereien in den Grafschaften Brewster und Terrel in Texas industriell zu verwerten. Weitere Patente auf Apparate zur Ausbringung des Wachses aus der Pflanze haben dann F. Thatcher[6]) und W. S. Watson[7]) erworben. Ursprünglich wurden zur Gewinnung des Wachses die abgeschnittenen Zweige einfach mit Wasser gekocht, wobei das Wachs schmolz und an der Oberfläche des Wassers abgeschäumt werden konnte. Später wurden die Zweige mit Dampf behandelt, das geschmolzene Wachs floß mit dem Kondenswasser nach unten und wurde dort abgelassen. Zur Reinigung wurde das Rohwachs wohl geseiht und auch durch Kochen mit ½—1 % Schwefelsäure und Wasser raffiniert. In letzter Zeit scheint man auch die Extraktion mit Chloroform zu verwenden. Von den auf der Pflanze vorhandenen 4—6½ % Wachs werden je nach der Gewinnungsart 2½—3½ %, 3—4½ % oder gar 5—6 % gewonnen. 0,4017 ha sollen jährlich bei 2—3 Schnitten ½—2 t Wachs liefern[8]).

Eigenschaften.

Das durch Auskochen oder Dämpfen gewonnene Rohwachs bildet opake, graue, grobkörnige, bröckelige Massen, die noch bis 6,5 % Wasser, 3—15 %

1) Knecht u. Allan, Journ. Soc. Dyers and Colour. 1911, **27**, 142. — 2) Mc. Connel Sanders, Ann. d. l. Inst. Med. National, Dep. de Quim. Ind., Mexico, 1905; Journ. ind. eng. chem. 1911, **3**, 115. — 3) Hill, V. St. Pat. Nr. 1003259 v. 21. Dez. 10. — 4) Chem.-Ztg. 1911, **35**, 38. — 5) Willet, Chem.-Ztg. 1909, **33**, 16, 468. — 6) Thatcher, V. St. Pat. Nr. 1056378 v. 14. März 11. — 7) Watson, V. St. Pat. Nr. 1058648 v. 3. April 12. Vgl. Vast u. Hanna, V. St. Pat. Nr. 1139603 v. 13. Dez. 13. — 8) Niederstadt, Chem.-Ztg. 1911, **35**, 1190.

Schmutz und 0,5—1,5% Asche enthalten. Durch Umschmelzen werden durchscheinende, dunkelbraune, harte, dem Rohparaffin ähnelnde Kuchen gewonnen, die beim Schlag splittern und sich in der Kälte pulvern lassen. Wahrscheinlich durch Extraktion gewonnen sind die grünlich-, hellgelblich- oder rötlichbraunen Sorten; letztere riechen entfernt an Bienenwachs mit Kolophonium erinnernd. Die analytischen Kennzahlen siehe Tab. 69. Die von Olsson-Seffer untersuchte Probe ist offenbar mit einem festen Fett versetzt worden, und die von Niederstadt untersuchte, gebleichte Probe enthält wohl außer viel Paraffin ebenfalls etwas Fett.

Zusammensetzung.

Mc. Connel-Sanders[1], der erste Untersucher des Wachses, isolierte daraus Hentriakontan $C_{30}H_{62}$(!), Schmp. 68°. Denselben Kohlenwasserstoff fanden Fraps und Rather[2], weiter einen Kohlenwasserstoff (Schmp. 85°), der in Alkohol leichter löslich war, eine gelbe, harzige Masse mit 83,85% C, 12,33% H und 3,82% O ohne Alkoholcharakter und andere, nicht untersuchte Stoffe. Mc. Connel-Sanders wollte auch Myricylalkohol gefunden haben, vielleicht eine Verwechselung mit dem von Hans Meyer und Soyka[3] im Wachs zu 5—6% nachgewiesenen Oxylacton $C_{30}H_{58}O_3$, das mit Lanocerinsäurelakton identisch oder isomer sein soll. Meyer und Soyka fanden weiter 18—20% „Harz" und 74—76% n-Dotriakontan. Letzteres ist wohl ein Irrtum. Mc. Connel-Sanders fand nur 77% Unverseifbares mit 48,6% Kohlenwasserstoffen, Lüdecke 65—75% und Berg[4]) 67,5% Unverseifbares mit etwa 50% Kohlenwasserstoffen. Berg fand bei einer flüchtigen Untersuchung des Wachses geringe Mengen eines sauerstoffhaltigen, in Alkohol ziemlich leicht löslichen, acetylierbaren Körpers, Schmp. 88°—89°, der keine Cholesterinreaktion gab und als Ester vorhanden war, sehr wenig eines hochmolekularen, in Blättchen aus Alkohol kristallisierenden, sauerstoffhaltigen, aber nicht acetylierbaren Körpers vom Schmp. 243° (Zers.), der mit Acetanhydrid und H_2SO_4 purpurrote Lösung und schwache, gelbrote Fluoreszenz gab, etwa 50% eines Gemisches zweier Kohlenwasserstoffe, Schmp. 68° bzw. 84°—85°, und schließlich etwa 10% eines halbflüssigen, amyrinähnlich riechenden Gemisches aus zwei Cholesterinalkoholen, die sich durch Acetylieren und Behandeln mit Alkohol leicht trennen ließen und im Wachs in freier Form vorhanden sind.

Bleichen.

Das Wachs läßt sich wie Karnauba nur unter Zusatz von großen Mengen Paraffin bleichen. Es wird als Karnaubaersatz für die Lackfabrikation (löslich in Terpentinöl), zu Isoliermassen für Telephonkabel und besonders für die Schuhcremefabrikation empfohlen. Einige Anweisungen für die Verwendung gibt Ljubowski[5]).

Handel.

Die ersten Wachsmuster wurden auf der Ausstellung in San Antonio (Texas) 1907 gezeigt und mit einer Prämie ausgezeichnet. Ursprünglich

1) Mc. Connel-Sanders, l. c. — 2) Fraps u. Rather, Journ. ind. eng. chem. 1910, **2**, 454. — 3) Meyer u. Soyka, Chem.-Ztg. 1913, **37**, 727; Monatsh. f. Chem. 1913, **34**, 1159. — 4) Berg, Chem.-Ztg. 1914, **38**, 1162. Vgl. Staempfli, Inaug.-Diss. München 1915. — 5) Ljubowski, Seifens.-Ztg. 1912, **39**, 617.

Tab. 69. Kennzahlen des Candelillawachses.

Autor	Spez. Gew.	Schmp.	Erstp.	Re-fraktion	S.-Z.	Ester-Z.	V.-Z.	J.-Z.	Buchner-Zahl	Unverseifbares		Fettsäuren		
										Menge %	Acetyl-Z.	Menge %	Säure-Z.	Mol.-Gew.
Graues Rohwachs														
Stan. Ljubowski[1] . .	—	92°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R. Berg[2]	—	80°—88°	—	—	9,8	44,0	53,8	—	—	—	—	—	—	—
Braunes Wachs														
Hare u. Bjerregaard[3]	D^{15}_{15}: 0,9825	67°—68°	64,5°	bei 71,5° 1,4555	12,4	52,5	64,9	12,4 v. Hübl	—	91,2	0	6,6	—	—
Ljubowski[1]	—	82°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Olsson-Seffer[4] . . .	D^{15}_{15}: 0,9473	77,4°	—	—	0,03	104,1	104,1	5,2	—	—	—	—	—	—
Mc. Connel-Sanders[5]	0,9895	67,5°	—	—	14,4	32,4	46,8	16,6 v. Hübl	—	77,0	—	—	—	—
Niederstadt[6]	D^{15}_{15}: 0,9930	68,4°	63,8°	—	21,1	33,8	54,9	—	—	—	—	—	—	—
C. Lüdecke[7]	0,950—0,990	68°—70°	66°—68°	—	13—18	—	50—60	15—20 v. Hübl	—	65—75	—	—	—	—
R. Berg[2]	D^{15}_{15}: 0,9860	68,5°	65°	bei 70° 1,4558	11,6	51,5	63,1	57,6 Wijs	5,5	67,5	63,7	29,4	149,6	375,4
Niederstadt[6]	D^{15}_{15}: 0,9360	—	—	—	19,2	36,0	55,2	—	—	—	—	—	—	—

1) Ljubowski, Seifens.-Ztg. 1910, **37**, 709. — 2) Berg, Chem.-Ztg. 1914, **38**, 1162. — 3) Hare u. Bjerregaard, Journ. ind. eng. chem. 1910, **2**, 203. — 4) Olsson-Seffer, Bull. Imp. Inst. nach Oil, Paint and Drug Rep. 1910, **78**, 28 H. — 5) Mc. Connel-Sanders, l. c. und Chem.-Ztg. 1911, **35**, 1346. — 6) Niederstadt, Chem.-Ztg. 1911, **35**, 1190. — 7) Lüdecke, Seifens.-Ztg. 1912, **39**, 793, 829; Durchschnitt von 8 Proben.

mit Begeisterung aufgenommen, erzielte das Wachs Preise, wie kaum das Karnauba während der Hochkonjunktur; so wurde noch im September 1911 in Mexiko für 100 kg unverzollt ab Lager in Hamburg verlangt für

A, ausgesucht flor	540—550 M	E, kurantgrau	302—305 M
B, I gelb bis gut gelb	415—460 „	F, gebleicht, weiß	118—125 „
C, mittelgelb	335—410 „	G, gemahlen	337—340 „
D, fettgrau	328—331 „		

In Deutschland wurde es anfangs gut aufgenommen und erzielte noch im Februar 1912 230—235 M pro 100 kg für gute Ware; das Interesse ließ jedoch bald nach und im April wurde das Wachs in Hamburg zu 82—85 M, also weit unter Wert angeboten, ohne Käufer zu finden. 1913 wurde in Hamburg endlich ein geringes aber sicheres Geschäft bei 170—185 M stabilisiert. Offenbar hat die Überschwenglichkeit der ersten Lobpreisungen und die dadurch veranlaßten Preistreibereien dem an sich guten und vielseitig verwendbaren Wachs außerordentlich schwer, vielleicht unheilbar geschadet[1]).

5. Cedrelawachs.

Ein alkoholischer Auszug der Blüten von *Cedrela Toana* scheidet nach A. G. Perkin[2]) beim Konzentrieren ein Wachs aus, das jedoch nicht untersucht wurde.

6. Connaruswachs.

Connarus Uleanus Gilg. (Brasilien) enthält nach Peckolt[3]) in den Blättern 0,5 %, in den Blüten 1,5 % Wachs, das noch nicht untersucht wurde.

7. Coniferenwachse.

Bourdier hatte bei seinen Arbeiten über die Glykoside aus den Blättern von *Juniperus Sabina* L. ein weißes, kristallinisches, wachsartiges Pulver erhalten, und Bourdier und Bougault[4]) haben dann analoge Produkte auch aus vielen anderen Coniferen erhalten (*Juniperus communis, Picea excelsa, Pinus silvestris, Thuya occidentalis*). Die Darstellung der Wachse gründet sich auf ihre Löslichkeit in siedendem und ihre Unlöslichkeit in kaltem 90 % igen Alkohol.

Die Wachse stellen Gemische dar; so läßt sich das Wachs aus *Juniperus Sabina*, das bei 73°—78° schmilzt, durch wiederholtes Umkristallisieren in eine Reihe von Verbindungen zerlegen, die hauptsächlich zwischen 68° und 84° schmelzen, von denen jedoch höchstens eine (Schmp. 82°) in reiner Form dargestellt wurde. Alle diese Verbindungen sind Ester mit einer freien Säuregruppe und mindestens einer freien Hydroxylgruppe und besitzen Säurezahlen zwischen 24 und 25, aber Verseifungszahlen von etwa 230! Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und Erkaltenlassen erstarren die Lösungen zu trüben Gallerten. Sämtliche Verseifungsprodukte sind saurer Natur, keines besitzt ausschließlichen Alkoholcharakter; die meisten, wenn nicht alle, sind einbasische, zweiwertige Oxysäuren.

1) Die Daten sind dem Handelsblatt der Chem.-Ztg. entnommen. — 2) Perkin, Journ. chem. soc. London, 1912, **101**, 1538. — 3) Peckolt, Ber. d. dtsch. pharm. Ges. 1906, **16**, 443. — 4) Bourdier u. Bougault, Compt. rend. 1908, **147**, 1311; Journ. Pharm. Chim. 1909, **30**, 10; Bougault, Chem.-Ztg. 1910, **34**, 441; Journ. Pharm. Chim. 1910, [7], **1**, 425; Compt. rend. 1910, **150**, 874.

Isoliert wurden bis jetzt: eine Juniperinsäure (16-Oxypalmitinsäure) $C_{16}H_{32}O_3$, Schmp. 95°, konnte aus allen bisher untersuchten Wachsen gewonnen werden[1]), während die Sabininsäure (12-Oxylaurinsäure) $C_{12}H_{24}O_3$, Schmp. 84°, nur aus dem obengenannten, bei 82° schmelzenden Anteil des Wachses von *Juniperus Sabina* erhalten wurde, endlich aus *Juniperus Sabina* und *Thuya occidentalis* die Thapsiasäure[2]) $C_{16}H_{30}O_4$, Schmp. 124°, die auch durch Oxydation von Juniperinsäure entsteht.

Die Thapsiasäure ist neuerdings[3]) auch im Wachse von *Juniperus Sabina* gefunden worden, während im Wachse von *Thuya occidentalis* geringe Mengen von Sabininsäure nachgewiesen werden konnten.

Nach Keegan[4]) soll das Wachs der Blätter von *Sequoia gigantea* etwas Carotin und viel Phytosterin enthalten.

Die Coniferenwachse sind demnach durch Esterifizierung der Oxysäuren untereinander entstanden, vielleicht nach dem Schema:

$$R\cdot CH(OH)\cdot(CH_2)_n\cdot COO\cdot CH(R')\cdot(CH_2)_m\cdot COO\cdot CH(R'')\cdot(CH_2)_p\cdots COOH,$$

in dem R, R′ und R″ und ebenso n, m und p identisch sein können und wohl auch meistens sind. Wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Peptiden von Emil Fischer werden diese Verbindungen Estolide genannt; ihr Auffinden läßt neue Wege für die Synthese der Harze in den Nadelbäumen vermuten.

F. Ad. Richter & Cie.[5]) läßt die Coniferennadeln zuerst einige Zeit mit siedendem Wasser behandeln. Bei darauf folgender Extraktion dringt das Extraktionsmittel dann besser in die Nadeln ein, und man erhält so bis zu 10% vom Gewicht der Tannennadeln an Fett, Wachs und Harz.

8. Empetrumwachs.

Das Wachs der Blätter von *Empetrum nigrum* L., der schwarzen Krähenbeere, besteht nach van Itallie[6]) gänzlich oder doch zum größten Teil aus Cerotinsäurecerylester.

9. Flachswachs.

Die Bastfaser von *Linum usitatissimum* L., unserm gewöhnlichen Flachs, verdankt ihre Geschmeidigkeit und ihren Griff einem wachsartigen Körper, der aus gehecheltem Flachs oder besser aus dem bis 10% Wachs enthaltenden Flachsstaube mit Äther oder Petroläther extrahiert werden kann. Dadurch büßt die Faser ihren charakteristischen Geruch, Glanz und Geschmeidigkeit ein. Die grünlichgelbe, schwach grünlich fluoreszierende Lösung enthält das gelbliche bis grünlichgelbbraune Wachs von mattem, schaligen Bruch und intensivem Flachsgeruch, das in der Kälte spröde ist, zwischen den Fingern aber knetbar wird. Durch Umkristallisieren aus heißem Benzin erhält man weiße, kristallinische Massen vom Schmp. 61,5° und $D_{15} = 0{,}9083$, die in Wasser gar nicht, in Alkohol nur teilweise, in Chloroform schwer, in den andern gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Es verbrennt mit leuchtender, stark rußender Flamme ohne wägbaren Rückstand.

---

1) Schon Kawalier (Wien. Akad. Ber. **13**, 514) hatte aus den grünen Teilen von *Thuya occidentalis* L. ein Wachs isoliert, dessen Zusammensetzung auf ein Isomeres der Palmitinsäure deutete. — 2) Bougault, Journ. Pharm. Chim. 1911, [7], **3**, 101. — 3) Bougault, ebenda. — 4) Keegan, Chem. News, 1915, **112**, 295. — 5) F. Ad. Richter & Cie., D.R.P. Nr. 311 291 v. 29. Sept. 1917. — 6) van Itallie, Pharm. Weekbl. 1918, **55**, 709.

Hoffmeister[1]) fand für Flachswachs:

Unverseifbaren Rückstand	81,3 % (?!)
Säurezahl	54,5
Ätherzahl	49,5 (?!)
Verseifungszahl	101,5
Reichert-Meißlsche Zahl	9,3
Hehnersche Zahl	98,3
Jodzahl	9,6

Das Unverseifbare bestand hauptsächlich aus einem ceresinähnlichen Kohlenwasserstoff, Cerylalkohol[2]) und Phytosterin. Die Kohlenwasserstoffe betrugen etwa 70—80% des Unverseifbaren; sie bildeten eine grünstichig gelbbraune Masse von matt muscheligem Bruch und petrolähnlichem Geruch, Schmp. 68°, $D_{10}^{4} = 0,9941$, (also $D_{15}^{15} = 0,9906$). Sie waren unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol und Chloroform schwer und in heißem Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol leicht löslich, addierten nur schwer etwas Brom und wurden von Schwefelsäure beim Erwärmen vollkommen verkohlt. Cerylalkohol und Phytosterin wurden als Acetate abgeschieden und näher charakterisiert.

Aus dem beim Verseifen erhaltenen Fettsäuregemenge will Hoffmeister Stearin-Palmitin-, Öl-, Linol-, Linolen- und Isolinolensäure isoliert haben. Schließlich erhielt er aus dem Wachs eine sehr geringe Menge eines flüchtigen, nicht näher untersuchten, aldehydartigen Körpers[3]).

Mehrere Resultate Hoffmeisters sind unwahrscheinlich; zuerst muß bei der Esterzahl ein Schreibfehler untergelaufen sein: 54,49 + 49,54 = 104,03, während als V.-Z. 101,51 angegeben wird. Weiter kann die Verseifung nicht vollständig gewesen sein, denn, die Säure mit dem geringsten Molekulargewicht zugrunde gelegt, berechnet sich aus Säure- und Esterzahl zusammen 47,5 % Palmitinsäure (aus V.-Z. 46,4 %) was mit dem Gehalt an Unverseifbarem (81,32%) nicht in Einklang zu bringen ist. Sehr sonderbar sind auch die Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe, die danach wohl überhaupt keine Kohlenwasserstoffe, sondern Cholesterinester gewesen sein dürften. Schließlich ist das Auffinden von nicht weniger als vier ungesättigten Säuren bei einer Jodzahl von nur 9,6 doch sehr unwahrscheinlich.

Bianchi und Malatesta[4]) fanden in der rohen Flachsfaser 2,0—2,5 % braunes Wachs von betäubendem Flachsgeruch. Das Wachs war in kalten Fettlösungsmitteln nur wenig, in warmen dagegen sehr leicht löslich. Das spezifische Gewicht bei 15° war 0,9980, Schmp. 68°—70°, Säurezahl 23,0—23,8, Esterzahl 132—139, Verseifungszahl nach anderthalb Stunden 127, nach drei Stunden 151,2 und nach sechs Stunden 156—163, Jodzahl 17,0—17,5, Refraktometeranzeige bei 80° = 43°—44°. Das Unverseifbare machte 20—23 % vom Wachs aus, es bildete eine braune, zerreibliche Masse, D = 0,986, Schmp. 73°—74°, die in kaltem Äther unlöslich, in warmem Benzol löslich war und keine Cholesterinreaktion gab (?).

10. Hanfwachs.

Bianchi und Malatesta[4]) haben auch das Wachs der Hanffaser untersucht. Die Fasern enthielten 0,5—1,2 % einer bräunlichen Masse mit starkem Hanfgeruch, die durch warmes Benzol herausgelöst wurde. D = 1,019, Schmp. 66°—67°, Säurezahl 46—47, Esterzahl 145, Verseifungszahl nach 20 Minuten 162,6, Jodzahl 22,2—22,8. Das Unverseifbare betrug 11 %, glich im Aussehen dem Vorhergehenden, D = 1,0022, Schmp. 60°.

---

1) Hoffmeister, Ber. 1903, **36**, 1047. — 2) Auch Beadle (Ber. 1895, **28**, Ref. 849) hat Flachswachs untersucht, das sich an den Wänden eines Stoffholländers abgesetzt hatte, aber stark verändert war, weshalb hier nur darauf verwiesen sei. — 3) Diesen wiesen auch Croß u. Bevan sowie Hodges neben ketonartigen Ölen nach (Ber. 1890, **23**, Ref. 457). — 4) Bianchi u. Malatesta, Ann. Chim. appl. 1914, **1**, 297.

11. Hopfenwachs.

Lermer[1]) erhielt durch Behandeln von dem durch Äther aus Hopfen extrahierbaren Harzwachs mit kaltem Weingeist ein Wachs als unlöslichen Rückstand, das sich aus siedendem Weingeist umkristallisieren ließ. Nähere Angaben fehlen.

12. Jatrophawachs.

Das auf der Rinde von *Jatropha Curcas*, der Curcaspalme gefundene Wachs soll nach J. Sack[2]) aus einem Gemisch von Melissinsäuremyricylester und freiem Myricylalkohol bestehen. Dagegen ist der Fettkörper der Samen kein Wachs, sondern ein Fett[3]).

13. Karnaubawachs.

Carnahuba, Carnaüba, Carnauba wax, Cire de Carnauba, Cearawachs, Ceroxylin, Cera foliorum P. Ned. IV.)

Herkunft.

Die 12—30 m hohe Karnauba- oder Cearapalme (*Corypha cerifera* L. [Arrh.], *Copernicia cerifera* Mart.) hat große, annähernd kugelige Krone mit fächerförmigen, bis 3 m langen Blättern. Sie ist in einigen sehr regenarmen, zentral gelegenen, brasilianischen Staaten zu Hause, besonders an den Ufern des Jaguaribaflusses und seiner Nebenflüsse (Distrikt Aracaty) in einem von den Staaten Ceara (von der das Wachs seinen Namen hat), Maranhao, Matto Grosso und Bahia begrenzten Gebiete. Aus den Ausfuhrhäfen Ceara, Para, Paranagua, Pernambuco, Rio de Janeiro und St. Luiz de Maranhas werden jährlich etwa 3000 Tonnen Karnauba exportiert, während etwa ebensoviel im Lande selbst verbraucht wird[4]). Die Hauptmenge des Wachses ging wenigstens früher nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika, aber auch in Europa kommen, hauptsächlich über Hamburg und Liverpool, große Quantitäten Karnaubawachs auf den Markt.

Die Karnaubapalme ist eine der wertvollsten Pflanzen Brasiliens. In den ersten zehn Jahren entwickeln sich die oberirdischen Teile sehr langsam; die Pflanze baut während dieser Zeit hauptsächlich ihr Wurzelsystem aus, bis es das Grundwasser erreicht, dann aber entwickeln sich auch Stamm und Blätter sehr rasch. Die dünnen, jungen Blattstiele sind sehr wohlriechend und werden zu Räucherzwecken benutzt. Aus dem Pedikel der noch nicht voll entfalteten Blüte wird ein süßer Saft gepreßt, der teils so, teils in vergorenem Zustande getrunken wird. Aus dem Stamm wird ein dem Sago ähnliches Produkt bereitet, und die grünen, in Wasser weich gekochten Früchte werden mit Milch genossen. Auch die in Milch oder Wasser gekochten Mandeln liefern eine sehr geschätzte Speise; geröstet werden sie an Stelle von Kaffee verwendet. Die Asche der Wurzel liefert ein an Alkalichloriden reiches Salz, das statt Kochsalz benutzt wird. Die Blätter endlich liefern das Wachs und dienen dann zur Herstellung von Hausdächern, Körben, Matten, Besen, Hüten usw.[5]).

Gewinnung.

Die jungen, etwa 1 m langen Blätter haben einen staubfeinen, aus kleinen Prismen bestehenden, gelblichweißen Wachsüberzug. Auf der Oberseite der Blätter ist der Überzug stärker und löst sich leicht als kleine

1) Lermer, Vierteljahrsschr. f. prakt. Chem. **12**, 506. — 2) Sack, Inspectie v. d. Landbouw in West-Indie, Bull. **5**, 8. — 3) Jahresber. f. Chem. 1858, **11**, 536; Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, **11**, 1012; vgl. auch ds. Hdb. Bd. II, S. 278. — 4) P. Gissern, Seifens.-Ztg. 1901, **28**, 581, 597; Anonym, Seifens.-Ztg. 1905, **32**, 839. — 5) Seifens.-Ztg. 1906, **33**, 306, 1020; Lüdecke, Seifens.-Ztg. 1913, **40**, 1237, 1274, 1302, 1327.

Schuppen ab, während die Unterseite abgeschabt werden muß. Sobald die jungen, noch nicht völlig entrollten Blätter genügend entwickelt sind, werden sie außer den jüngsten, die das „Herz" der Krone bilden, abgeschnitten und mehrere Tage an der Sonne getrocknet. Dann spaltet man sie und befreit sie durch Schlagen mit Ruten, Abbürsten oder Schaben mit hölzernen Messern vom Wachs, und zwar in einem geschlossenen Raume, um großen Verlusten durch Verstäuben vorzubeugen[1]). Während der Trockenperiode von September bis März können die Blätter ohne Schädigung des Baumes monatlich zweimal geerntet werden; in der Provinz Ceara soll ein erwachsener Baum im Jahr durchschnittlich etwa 100 Blätter mit 1807 g Wachs liefern.

Um Fasern, Schmutz und Sand aus dem Wachs zu entfernen, wird es 20 Minuten mit Wasser in Tontöpfen über freiem Feuer gekocht, dann läßt man absitzen, seiht durch ein Sacktuch und gießt das Wachs in konische Formen von etwa 2 kg Fassungsvermögen. Durch die starke Zusammenziehung zerbröckeln die Blöcke beim Erkalten in kleine Stücke.

In diesen blasigen, oft noch wasserhaltigen Brocken kommt das Karnaubawachs in Säcken verpackt in den Handel. Je niedriger die Temperatur des Wachses beim Umschmelzen war, desto heller ist zwar die Farbe (weißgrau bis lebhaft gelb), aber desto unreiner ist das Wachs. Die schlechteste Sorte ist das kurantgraue Wachs, das noch viel Wasser, Sand, Schmutz und Blättertrümmer einschließt; die besten Sorten sind die klar gelben. Zu heiß umgeschmolzenes Wachs ist bräunlich, glasig, nicht porös und zum Bleichen völlig ungeeignet.

Eigenschaften.

Das Karnaubawachs besitzt einen zarten, spezifischen, an ungerösteten Kaffee erinnernden, angenehm aromatischen Geruch, der besonders stark beim Erwärmen hervortritt, auch noch in Gemischen, die nur wenige Prozente Karnaubawachs enthalten. Es ist amorph, in dünnen Splittern durchscheinend und so hart und spröde, daß es sich leicht zu Pulver zerreiben läßt.

Das Karnaubawachs ist sehr schwer und nur in der Wärme in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Lösungen in heißem Alkohol oder Äther erstarren beim Abkühlen; die sich hierbei ausscheidende, kristallinische Masse schmilzt erst bei 105°. Durch die Unlöslichkeit in kaltem Chloroform werden schon geringe Zusätze von Karnauba in Bienenwachs erkannt (Dieterich[2])). Die physikalischen und chemischen Kennzahlen s. Tab. 70 S. 456. Es scheint als ob diese sich, wie so oft, bei den Fettkörpern mit dem Alter des Wachses veränderten, im Alter steigt der Schmelzpunkt, der Erstarrungspunkt und der Gehalt an freier Säure. Daß die Angaben für Ester- und Verseifungszahl so weit auseinander gehen, wird wohl daher kommen, daß das Karnaubawachs wegen seines Gehalts an Laktonen usw. und wegen seiner Schwerlöslichkeit und seines hohen Schmelzpunkts nur sehr schwer vollständig verseifbar ist. Radcliffe, der die höchste Esterzahl angibt, mußte zur völligen Verseifung von 5 g Wachs die Lösung in 60 ccm Amylalkohol nicht weniger als 6 Stunden lang mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge kochen.

1) Chem.-Ztg. 1903, **27**, 352; A. Zimmermann, Pflanzer 1907, **3**, 191. — 2) Dieterich, Chem.-Ztg. 1898, **22**, 729.

Tab. 70. Karnaubawachs.

	Spez. Gew.	Schmp.	Erstp.	S.-Z.	Ester-Z.	V.-Z.	J.-Z.	Verhältnis-Z.	Buchner-Z.	Acetyl-Z.
Allen[15])	0,8500 $\left(\frac{90^0}{15,5^0}\right)$ 0,8422 $\left(\frac{98^0}{15,5^0}\right)$	84°	—	4—8	76	80—84	—	9,5—15,5	—	—
Berg[7])	—	Tropfp.: 80,5°—82° Schmp.	—	0,3—0,5	73,5—78,4	73,8—78,8	4,8—8,8 (Wijs)	—	0,6—0,9	51—60
Stürcke[3])	—	83°—83,5°	—	0	—	—	—	—	—	—
v. Hübl[10])	—	—	—	4	75	79	—	19	—	—
Radcliffe[4])	—	84°	—	5	85,4	88,3	13,2 (Wijs)	—	—	—
Dlusski[11])	—	—	—	4,2	71,5	76,0	—	—	—	—
Schaedler[6])	—	frisch: 85°—86° alt: 90°—91°	frisch: 80°—81° alt: 86°—87°	—	—	—	—	—	—	—
Ulzer[15])	—	—	—	6,5	80	86,5	10,1	—	—	—
Terreil[5])	—	85,5°	78°—79°	—	—	—	—	—	—	—
Valenta[1])	0,9983 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	—	—	—	—	94,5—95	—	—	—	—
Husemann u. Hilger[15])	0,990 (15°)	84,1° Mills u. A. Kitt[15])	Refraktion von 85° auf 40° reduziert 65,7°—69° Berg[7])	—	—	95,1 Eichhorn[12])	3,9 (n. v. Hübl u. Waller)	—	0,76—0,87 Buchner[13])	—
Maskelyne[2])	0,999 (15°)	Krit. Lösungstemperatur 154°—154,5° Crismer[9])	Opt. Aktiv. 5 % Chloroform, l = 200, 0,1 Saccharimetergr. Engler[8])	—	—		6,7—7,9 (n. v. Hübl) Dieterich[14])	—		—

1) Valenta u. Wawrosch, Z. f. landw. Gew. 1883; Pharm. Centralh. 1883, **24**, 416; Seifenfabrikant 1883, **3**, 438; Zeitschr. f. anal. Chem. 1884, **23**, 257. — 2) Maskelyne, Chem. News 1869, **19**, 145. — 3) Stürcke, Ann. 1883, **223**, 283. — 4) Radcliffe, Journ. soc. chem. ind. 1906, **25**, 158. — 5) Terreil, Rev. intern. des falsific. 1890, Heft 4 — 6) Schaedler, Technol. der Fette usw., 2. Aufl., **1**, 883. — 7) Berg, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 755. — 8) Engler, Chem.-Ztg. 1906, **30**, 711. — 9) Crismer, Bull. de l'Assoc. Belge des chim. 1895, S. 145; 1896, S. 359; 1897, S. 312. — 10) v. Hübl, Dingl. polyt. Journ. 1883, **249**, 338. — 11) Dlusski, Farmazeft 1899, S. 1307. — 12) Eichhorn, Zeitschr. f. anal. Chem. 1900, **38**, Heft 10. — 13) Buchner, Chem.-Ztg. 1895, **19**, 1422. — 14) Dieterich, Chem.-Ztg. 1898, **22**, 730. — 15) Benedikt-Ulzer, 4. Aufl., S. 889.

Zusammensetzung.

Das Karnaubawachs besteht nach Stürcke[1]) der Hauptmenge nach aus Cerotinsäuremyricylester, daneben kommt noch freier Myricylalkohol in größerer Menge vor. Die Säurezahl soll von geringen Mengen freier Cerotinsäure herrühren. Weiter fand Stürcke geringe Mengen eines bei 59°—59,5° schmelzenden Kohlenwasserstoffs, sehr wenig Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$ (Schmp. 76° statt 79°, ist wohl identisch mit dem von Schwalb[2]) aus Karnauba isolierten Alkohol $C_{30}H_{62}O$), außerdem sehr geringe Mengen eines Glykols $C_{25}H_{52}O_2$, (Schmp. 103,5°) und veresterter Karnaubasäure $C_{24}H_{48}O_2$ (Schmp. 72,5°). Schließlich wurden auch geringe Mengen eines Laktons $C_{21}H_{40}O_2$ (Schmp. 103,5°) isoliert, das beim Erhitzen mit Natronkalk eine gesättigte Dicarbonsäure $C_{21}H_{40}O_4$ vom Schmp. 90° gab. Endlich berechnet sich aus dem optischen Drehungsvermögen ein Gehalt von etwa 0,5% Phytosterinkörper (Engler[3])). Welcher Anteil die Jodaufnahmefähigkeit bedingt, ist noch nicht aufgeklärt.

Krämer und Spilker[4]) destillierten das Wachs wiederholt unter hohem Druck und benutzten dabei (wie Engler[5]) und Thorpe und Young[6])) stumpfwinklig gebogene Glasröhren aus schwer schmelzbarem Glas. Sie erhielten dabei aus 500 g Wachs:

Rückstand	29 g
Destillat	172 g
Gase	21 l

Die Gase enthielten:

Methankohlenwasserstoffe	73,0%
Olefine	20,5 „
Kohlensäure	2,5 „
Kohlenoxyd	4,0 „

Das weiter fraktionierte Destillat ergab 57% einer zwischen 130° bis 190° siedenden Fraktion vom spez. Gew. 0,790, die nach der üblichen Reinigung mit Schwefelsäure usw. ein Petroleum von ähnlicher Elementarzusammensetzung (C: 84,90%; H: 15,10%; Mol.-Gew. 169) wie das aus Erdwachs und Erdöl erhaltene lieferte.

Fabris[7]) bestimmte die Viskosität im Ostwaldschen Apparat bei 3 g Wachs und einer Temperatur von 100° zu 42,03—43,03.

Verwendung.

Große Bedeutung hat das Karnaubawachs als Mittel zur Erhöhung der Härte und des Schmelzpunktes von Fetten, anderen Wachsarten und Kompositionen; schon ganz geringe Zusätze rücken den Schmelzpunkt unverhältnismäßig hoch hinauf, während weitere Karnaubazusätze nur noch unwesentliche Steigerungen hervorrufen, was die folgenden Versuche Valentas[8]) zeigen.

1) Stürcke, Ann. 1883, **223**, 283. — 2) Schwalb, Ann. 1885, **235**, 106. — 3) Engler, Chem.-Ztg. 1906, **30**, 711. — 4) Krämer u. Spilker, Ber. 1889, **32**, 2948. — 5) Engler, Spaltung von Tran, vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 154. — 6) Thorpe u. Young, Spaltung von Paraffin, Ann. 1873, **165**, 1. — 7) Fabris, Staz. sperim. agrar. ital. 1915, **48**, 595. — 8) Valenta, Ztschr. f. anal. Chem. 1884, **23**, 257; Valenta u. Wawrosch, Ztschr. f. Landw. Gew. 1883; Pharm. Centrh. 1883, **24**, 416; Seifenfabrikant 1883, **3**, 439; Valenta bestimmte den Endpunkt des Schmelzens (vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 319); besser wäre es gewesen, den Tropfpunkt zu bestimmen, der über das Erweichen klarere Auskunft gibt.

Tabelle 71.
Schmelzpunktserhöhung durch Zusatz von Karnaubawachs.

Prozentgehalt an Karnauba Schmp. 85°	„Stearinsäure" Schmp.	Ceresin Schmp.	Paraffin Schmp.
0	58,5	72,7	60,1
5	69,8	79,0	73,9
10	73,8	80,6	79,2
15	74,6	81,6	81,1
20	75,2	82,5	81,5
25	75,8	82,9	81,7

Die Mischungen mit Karnaubawachs sind fester und härter als das Ausgangsmaterial, bei etwas höherem Karnaubagehalt sogar spröd und werden wie das Karnauba selbst (und alle anderen harten Wachse) beim Reiben oder Pulvern stark elektrisch.

Über das Verhalten des Karnaubawachses gegenüber den Fettspaltungsfermenten Abrin und Rizin vgl. Braun und Behrendt[1]).

Das Karnaubawachs findet besonders in Nordamerika Verwendung als härtender Zusatz bei der Kerzenfabrikation; die damit hergestellten Kerzen sind härter, höher schmelzend und nehmen beim Polieren mit einem rauhen Tuch einen hohen Glanz an. Ausgedehnte Verwendung findet es aus denselben Gründen in der Fabrikation von Schuhcremen, Schuhmacherwachs, Appreturen und Bohnermassen[2]). Unersetzlich ist es in der Fabrikation von Phonographenwalzen, weil es die kristallinische Struktur der anderen hierfür in Betracht kommenden Materialien (Stearin, Paraffin usw.) aufhebt und gleichzeitig die Masse härtet.

Bleichen.

Die gelbe bis dunkelgraue Farbe des rohen Karnaubawachses verbietet einen größeren Zusatz davon in allen Fällen, wo die Gemische eine reine, besonders weiße Farbe besitzen sollen, weshalb es raffiniert oder gebleicht wird. Von diesem als Geheimnis gehüteten Prozeß weiß man nur so viel, daß das Karnaubawachs mit etwa drei Teilen Paraffin zusammengeschmolzen und dann teilweise verseift wird, wobei die färbenden Substanzen in die Seife übergehen. Infolge des notwendigen Paraffinzusatzes sinkt natürlich der Schmelzpunkt stark (auf 74°—75°). Das raffinierte Karnaubawachs ist noch gelbstichig, weshalb bei rein weißen Sorten eine blaue Deckfarbe zugesetzt wird. Der Bruch ist fest und glatt, der charakteristische Geruch jedoch bedeutend geschwächt[3]).

Abfallprodukte bei diesem Raffinationsprozeß sind die sog. Karnaubawachsrückstände, die aus den leichter verseifbaren Anteilen des Wachses

1) Braun u. Behrendt, Ber. 1903, **36**, 1901. — 2) Siehe z. B. v. Rola-Stanislawsky, Seifens.-Ztg. 1902, **29**, 779. — 3) Industrieblätter 1886, S. 320. Sehr unwahrscheinlich klingt eine Mitteilung, wonach statt mit Lauge das Paraffinkarnaubagemisch mit Entfärbungspulver gebleicht werden soll, und ebenso unglaubwürdig dürfte wohl die Annahme sein, daß das Gemisch durch Rasenbleiche gebleicht werden könnte (Pharm. Centrh. 1898, **39**, 475). Hierbei würde das Paraffin jedenfalls nicht als Sauerstoffüberträger im Sinne Englers wirken, Engler nimmt ja auch an, daß Fette dem Wachs zugesetzt werden), sondern dadurch, daß es durch Auflockerung der physikalischen Struktur des Wachses der Luft besser Zutritt verschafft und so die Rolle der ungesättigten Bestandteile des Wachses erleichtert. Vgl. Lach, Chem. Rev. 1915, **22**, 40, 49. — Selbstverständlich darf das mit Paraffin versetzte, raffinierte Karnaubawachs nicht, wie häufig geschieht, deswegen als gefälscht angesehen werden!

durch Ansäuern der Verseifungslaugen erhalten werden. Sie sind stark verfärbt und besitzen einen sehr starken Karnaubageruch; wegen ihrer leichten Verseifbarkeit und bedeutenden Härte sind sie ein beliebtes und stark begehrtes Material für Schuhcreme, die dadurch auch einen hervorragenden Glanz bekommen.

Untersuchung.

Die Untersuchung des Karnaubawachses wird nach den beim Bienenwachs angeführten Methoden ausgeführt, wobei man sich gewöhnlich auf die Bestimmung von Schmelzpunkt, Säure- und Esterzahl beschränkt. Hierbei ist besonders zu beachten, daß die Verseifung nur sehr schwierig vollständig durchführbar ist; bei Verwendung von einem großen Überschuß an $^1/_2$n absolut-alkoholischer Kalilauge und absolutem Alkohol als Lösungsmittel muß die Probe mindestens 8—12 Stunden lebhaft sieden. Der Vorschlag von Radcliffe ist als eine Erleichterung zu begrüßen; leider muß dazu reinster Amylalkohol verwendet werden, wodurch die Methode sehr teuer wird. Aber auch reinster Amylalkohol wird beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge teilweise oxydiert, und dieser Faktor läßt sich nicht ganz durch blinde Parallelproben ausgleichen. Nach Berg[1]) gibt folgende Methode, die auch von Marcusson[2]) für schwer verseifbares Wachs benutzt worden ist, die zuverlässigsten Resultate: 4 g Wachs werden mit 20 ccm Xylol und 20 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler, der auch durch ein 1,5 m langes Glasrohr ersetzt werden kann, auf einem Asbestdrahtnetz über einer kleinen Gasflamme erhitzt und 5—10 Minuten lang im Sieden erhalten. Hierauf titriert man die heiße Flüssigkeit sofort mit alkoholischer $^1/_2$n-Kalilauge, deren Titer man zuvor gegen $^1/_2$n-Salzsäure eingestellt hat. Es ist vorteilhaft, die Titration möglichst schnell auszuführen, um ein etwaiges Erstarren der Flüssigkeit zu vermeiden. Man setzt deshalb zweckmäßig fast die ganze Menge der erfahrungsgemäß zu verbrauchenden Kalilauge auf einmal zu und titriert dann zu Ende. Als Indikator dient eine 5%ige alkoholische Phenolphthaleïnlösung. Nachdem so die Säurezahl bestimmt worden ist, läßt man 30 ccm alkoholische $^1/_2$n-Kalilauge zufließen und erhält eine Stunde in lebhaftem Sieden. Nun fügt man 50—75 ccm 96%igen Alkohol zu, erhitzt ungefähr 5 Minuten lang und titriert mit $^1/_2$n-Salzsäure zurück, wobei man auch hier Sorge trägt, die Titration so schnell als möglich auszuführen. Hierauf läßt man die Flüssigkeit nochmals 5 Minuten kochen, damit das von den Wandungen des Glaskolbens absorbierte Alkali wieder in Lösung geht. Die rote Färbung kehrt hierbei gewöhnlich wieder. Schließlich wird endgültig bis zur Entfärbung titriert.

Handel.

Das rohe Karnaubawachs bildet schon seit mehreren Jahrzehnten einen wichtigen, von Jahr zu Jahr an Bedeutung zunehmenden Handelsartikel. Nur das in den letzten Jahren aufgekommene Montanwachs könnte ihm scharfe Konkurrenz machen; die Produktion von Montanwachs ist jedoch noch zu unbedeutend.[3]) Im Jahre 1876 schon betrug die Karnaubawachsproduktion mehr als 2000000 kg jährlich, jetzt liefern Ceara und Rio Grande del Norte allein das Doppelte. Hiervon werden etwa 1500 t im Lande selbst verbraucht,

1) Berg, Chem.-Ztg. 1909, **33**, 885; Apoth.-Ztg. 1910, Heft 81. — 2) Marcusson, Chem. Rev. 1908, **15**, 193. — 3) Ob das heute noch zutrifft, ist fraglich, da die Montanwachsgewinnung nach dem Kriege außerordentlich an Bedeutung zugenommen hat.

so daß diese beiden Provinzen allein etwa 2500 t exportieren können. Nach dem letzten Bericht des deutschen Generalkonsuls betrug der Export 1911:

	t	Wert in 1000 Milreis Papier
nach Deutschland	1814	3395
„ Vereinigten Staaten . .	760	1380
„ Großbritannien	520	887
„ anderen Ländern . . .	120	195
oder zusammen	3214	5857
Hiervon kamen		
aus Para	12	17
„ Maranhao	37	50
„ Ilha do Cajueiro	886	1196
„ Fortaleza	1254	2212
„ Natal	22	52
„ Pernambuco	911	2158
„ Bahia	89	166
„ Rio de Janeiro	3	6
	3214	5857

Danach sollten also die Vereinigten Staaten von Nordamerika ihre frühere Stellung als Hauptkonsumenten völlig verloren haben.

Der Preis des Karnaubawachses schwankt infolge Spekulation häufig und sehr stark, gewöhnlich bewegt er sich zwischen 200—300 M für 100 kg, wobei der Zoll 10 M pro Doppelzentner beträgt. Im Januar 1908 wurde in Hamburg notiert:

für kurantgraue Ware	188—192 M pro 100 kg.
„ fettgraue „	188—192 „ „ „
„ gelbe „	280—285 „ „ „

Während der Hochkonjunktur 1912 wurde dagegen pro 100 kg in Hamburg notiert in Mark:

Sorte	Januar	Februar	März	April	Mai	Juni
Sandgrau .	290—292 1/2	292 1/2—295	292 1/2—294	315—320	310—315	290—295
Fettgrau . .	300—305	312 1/2—315	312 1/2—315	317 1/2—320	315—320	290—305
Mittelgelb .	360—375	360—375	370—380	375—385	370—380	340—360
Prima gelb .	465—475	460—465	460—470	450—460	430—450	360—370

Sorte	Juli	August	September	Oktober	November	Dezember
Sandgrau .	300—302	310	322 1/2—334	325—327 1/2	315—320	315—317 1/2
Fettgrau . .	308—310	325	354—356	350—352 1/2	340—342 1/2	335—340
Mittelgelb .	370—380	375	385—395	380—390	380—390	375—380
Prima gelb .	380—390	460	475—480	470—480	480—490	450—460

Im deutschen Inlande sind die Preise durchschnittlich 12—25 M höher.

13. Ligusterwachs.

Scurti und Tommasi[1]) fanden in den jungen, unreifen Früchten des Hartriegels (*Ligustrum vulgare* L.) im Unverseifbaren einen alifatischen

1) Scurti u. Tommasi, Chem.-Ztg. 1912, **36**, 393.

Alkohol Ligustrol, der nach ihrer Meinung beim Reifen der Früchte durch Oxydation in Erucasäure übergeht.

14. Mohnwachs.

(Opiumwachs.)

Bei der Opiumernte gelangt beim Abkratzen der Kapseln auch der Wachsüberzug der Mohnkapseln in das Opium. Hieraus hat es Hesse[1]) isoliert, indem er die Rückstände von der Wasserextraktion des Opiums zur Bindung der Harze mit etwas Kalkhydrat versetzte[2]) und dann mit siedendem Weingeist auszog. Beim Erkalten kristallisieren weiße Massen aus, die durch heißes Chloroform in eine unlösliche, prismatisch kristallisierende, nicht näher untersuchte Substanz und in ein Estergemenge zerlegt wurde. Aus der Chloroformlösung kristallisierte bei + 10° Cerotinsäurecerylester in atlasglänzenden Schüppchen aus, nach dessen Entfernen die Mutterlauge beim Abkühlen auf — 10° Palmitinsäurecerylester vom Schmp. 79° als matte, aus kleinen Prismen zusammengesetzte Kristallwarzen abschied.

Rakshit[3]) erhielt mit Petroläther aus Opium 7,175% einer braunen, wachsartigen Masse. Das Opiumwachs ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Aceton und Amylalkohol, leichter löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Petroläther, Terpentinöl und Äther und sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol. Jodzahl (nach Wijs) 152,5, Reichertsche-Zahl 2,0, Verseifungszahl 114,5. Das Wachs enthielt 28,7% Unverseifbares mit der Jodzahl 138,5. Bei gewöhnlicher Temperatur ist konzentrierte Salzsäure ohne Einwirkung Salpetersäure verstärkt die braune Farbe etwas, Schwefelsäure sogar stark während Königswasser bis zu hellgelber Farbe bleicht.

15. Obreguin.

Mit diesem Namen wird nach Danzats[4]) in Mexiko eine zwischen den Harzen und den Fetten stehende Substanz bezeichnet, die auf den Zweigen von *Alcea rosea* L. durch den Stich eines Insekts erzeugt wird. Die Masse ist in kaltem Weingeist fast garnicht, in Äther, Chloroform, Terpentinöl usw. leicht löslich; beim Verdunsten der Lösungen hinterbleibt eine farb- und geruchlose, verseifbare Masse, die wohl aus einem Gemenge von fett- und wachsartigen Körpern besteht.

16. Ocotillawachs.

Fouquiera splendens (*Tamaricineae*), ein im westlichen Nordamerika heimischer, stachliger Strauch, dient dort zur Gewinnung von Gummi und Wachs, als Arzneipflanze, hauptsächlich aber zu Einzäunungen. Ed. Schaer[5]) hat aus der gepulverten Rinde durch Extraktion 9% Wachs erhalten. Es war gelblichgrün, von Wachskonsistenz, hatte spez. Gew. 0,984 und schmolz bei 84—85°. Leicht löslich in heißem absolutem Alkohol, Benzol, CS_2 und ätherischen oder fetten Ölen, zeigte das Wachs viel Ähnlichkeit mit dem Bahia-

1) Hesse, Ber. 1870, **3**, 637. — 2) Hierbei werden allerdings auch etwa vorhandene, hochmolekulare Fettsäuren, die von Rechts wegen den Wachsbestandteilen zuzuzählen wären, an Kalk gebunden und zurückgehalten. — 3) Rakshit, Analyst, 1918, **43**, 321. — 4) Danzats, J. pharm. [4], **5**, 174. — 5) Schaer, Arch. d. Pharm. 1898, **236**, 1.

wachs und ergab bei der Verseifung Melissylalkohol und Cerotinsäure(?). Außerdem enthielt die Rinde 4 % eines in Petroläther unlöslichen, sonst leicht löslichen Harzes. Ferd. Ephraim[1]) nahm ein Patent auf ein Verfahren zur Extraktion des Wachses aus der Pflanze.

17. Ocubawachs.

(Virolatalg.)

Dieses sog. Wachs ist ein Gemisch aus etwa 50 % Harz mit viel Wachs und wenig Fett, das nach Bonastre[2]) zu etwa 25 % in den Nüssen von *Virola sebifera* Aubl. (*Myristica Ocuba* H. et B., *Myristica sebifera* Lam. [Swartz]), einem haselnußähnlichen Strauch aus dem brasilianischen Staate Para enthalten ist. Es wird gewonnen, indem die Nüsse zerquetscht oder zerrieben und dann mit Wasser ausgekocht werden; dabei scheidet sich das Wachsgemenge an der Wasseroberfläche ab. 100 kg Nüsse geben 20—22 kg Wachs[3]). Das äußerlich dem Bienenwachs ähnliche Rohwachs wird nach der Reinigung glänzend weiß; es hat $D_{15} = 0{,}920$ und Schmp. etwa 40° und ist in kaltem Alkohol nur schwer teilweise löslich. Das Harz läßt sich nach Bonastre durch Behandeln mit Ammoniak entfernen; aus dem Rückstande zieht dann siedender Alkohol den in heißem Alkohol und in Äther löslichen Wachskörper vollständig heraus.

Das Ocubawachs wird für sich allein oder besser mit einem Karnaubazusatz zur Kerzenfabrikation verwendet.

Diesem ähnlich ist das Bicuhyba- oder Ukuabafett von dem ebenfalls in Brasilien wildwachsenden *Myristica Bycuhyba seu officinalis* Schott, das jedoch nach Nördlinger[4]) nur zum geringen Teil aus Harz und Wachs besteht, aber immerhin nach Peckolt mit konzentrierter Schwefelsäure starke Harzreaktion (prachtvolle Rotfärbung) gibt. Auch die Samenschale dieser Nüsse enthält ein in kaltem Äther leicht lösliches, bei 43°—44° schmelzendes Fett und ein in heißem Äther schwer lösliches Wachs. Beim Erkalten der Ätherlösung kristallisiert das Wachs in weißen Flöckchen aus, die auf dem Wasserbade zu einem gelblichweißen, in der Kälte harten Wachs zusammenschmelzen; das Wachs hat Schmp. 74°—75°; Erstp. 71°—72°.

Die reinen Wachskörper der Myristicaarten geben im Gegensatz zu den Gemengen weder Harz- noch Cholesterinreaktionen.

Über sog. Myristicawachs aus Afrika, vgl. ds. Hdb. Bd. II S. 543.

18. Orleanawachs.

Der Stammbaum des bekannten Orleanafarbstoffs, *Bixa Orellana* L. aus Brasilien enthält nach Peckolt[5]) in den Blättern ein nicht näher untersuchtes Gemenge von Wachs und Fett.

19. Palmwachs.

Die Wachspalme, *Ceroxylon andicola* H. et B., die in den nördlichen Teilen Südamerikas an den Abhängen der Anden wächst, ist ein mächtiger, bis

---

1) Ephraim, D.R.-P. Nr. 216792 vom 26. Aug. 1908. — 2) Bonastre, Ann. chim. phys. 1843, [3], **7**, 49. — 3) Organ f. den Öl- u. Fetthandel 1901, Nr. 35; Chem. Rev. 1901, **8**, 213. — 4) Nördlinger, Ber. 1885, **18**, 2167. — 5) Peckolt, Ber. pharm. Ges. 1899, **9**, 73.

30 m hoher Baum mit gewaltigen, bis 8 m langen, fiedergeteilten Blättern. An den Blattnarben (Stammringeln) und sonstigen Verletzungen scheidet er ein Wachs aus, das bis zu 6 mm starke, oft durch eine darauf wachsende Flechte rötlich gefärbte Krusten bildet. Früher wurden diese Wachskrusten einfach durch Fällen der Bäume und Abkratzen gewonnen. Dieses räuberische Verfahren wurde aber von den Behörden verboten. Jetzt befestigt man rings um den Palmenstamm breite Blechkragen, auf welche das Wachs auftropft; das obere, gelbliche Wachs gibt ein weniger geschätztes Produkt, während das darunter befindliche weiße, weniger harzhaltige direkt verwendet werden kann[1]. Da die Farmer sich nicht mit der Kultur befassen wollten, hat die rührige brasilianische Regierung selbst in den letzten Jahren Anbauversuche mit der Wachspalme gemacht, die anscheinend guten Erfolg gehabt haben.

Das Palmwachs ähnelt bei gewöhnlicher Temperatur dem Karnauba in Härte und Sprödigkeit; bei Handwärme ist es knetbar, schmilzt aber erst gegen 102°—105°. D_{15} = 0,992—0,995. Es besteht nach Bonastre[2] zu etwa $^2/_3$ aus einem in kaltem Weingeist löslichen und daraus in weißen Nadeln kristallierenden Harz (Schmp. weit über 100°), und zu $^1/_3$ aus einem erst in siedendem Weingeist löslichen Wachs. Nach Boussingault[3] ist der reine Wachskörper gelb, sehr hart und spröde, er schmilzt bei 72° und läßt sich nicht bleichen. Das Wachs besteht aus Cerylcerotinat und Melissylpalmitat.

Das Palmwachs bildet einen guten Handelsartikel in Südamerika. Es wird zu Wachsstreichhölzern und, gewöhnlich mit weicheren Fetten vermischt, zur Kerzenfabrikation benutzt.

Nach Boussingault soll auch die Klopstockpalme, *Klopstockia cerifera*, in Westindien und Brasilien ein ähnliches Wachs liefern.

20. Preißelbeerenwachs.

Oelze hatte angegeben, daß der Fettkörper der Preißelbeerenblätter (*Vaccinium Vitis idaea* L.) aus Glyzeriden bestehe. Dem widerspricht Karger[4], der aus den Blättern neben Fett auch ein Wachs isolieren konnte.

21. Raphiawachs.

Werden die Blattreste der Raphiapalme (*Raphia Ruffia* Mart., *Raphia pedunculata* T. B.) nach der Gewinnung des Raphiabasts getrocknet, in Tücher eingewickelt und geklopft, so erhält man einen Staub, der nach Umschmelzen ein dem Karnauba ähnliches Wachs ergibt (Jumelle[5]). Es bildet gelbe bis braune, sehr harte und spröde, leicht pulverisierbare Brocken, die in der Kälte in absolutem Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff garnicht oder nur sehr wenig, beim Erwärmen am leichtesten in Benzol löslich sind. Siedender Alkohol löst etwa 90 % heraus; beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine weiße, schmalzähnliche Masse wieder ab, die beim Trocknen körnig spröde, zerreiblich und beim Schmelzen wieder braun wird. D_{15} = 0,950, Schmp. 80°. In der Flamme schmilzt

1) Pharm. Centrh. 1903, **44**, 866; Seifenfabrikant 1903, S. 876. — 2) Bonastre, Ann. chim. phys. 1835, [2], **59**, 17. — 3) Boussingault, Ann. chim. phys. 1903, [7], **29**, 333. — 4) Karger, Inang. Diss., Dorpat, 1902; Chem.-Ztg. Rep. 1902, **26**, 314. — 5) Henri Jumelle, Compt. rend. 1905, **141**, 1251.

das Wachs ohne Feuer zu fangen, das geschmolzene und wieder erstarrte Wachs läßt sich schlecht kneten. Kalte Mineralsäuren sind ohne Einwirkung.

Nach A. Haller[1]) schmelzen die in siedendem Alkohol unlöslichen Anteile bei 77°; die löslichen 90% sollten aus einem, dem synthetischen n-Arachinalkohol (Schmp. 71°) isomeren, aber bei 80° schmelzenden, unter 10 mm Druck bei 280°—300° unzersetzt destillierenden Alkohol $C_{20}H_{42}O$ bestehen. Dieser wird weder von Wasser noch von alkoholischer Kalilauge angegriffen, schmelzendes KOH verwandelt ihn in eine schwärzliche Masse. Der Alkohol nimmt kein Brom auf, und alle Oxydationsversuche verliefen resultatlos. Der Alkohol liefert ein graues, weiches Acetat (Schmp. 65°) und ein dunkelbraunes, fettähnliches Benzoat (Schmp. 55°); beide Ester sind leichter löslich als der Alkohol. Bei der Destillation mit $ZnCl_2$ oder P_2O_5 gibt der Alkohol zwei Kohlenwasserstoffe (Schmp. 36° bzw. 40°); er dürfte demnach wohl keine einheitliche Substanz sein.

22. Rhimbawachs.

Die botanische Herkunft dieses Wachsharzes ist noch unbekannt. Die Handelsware besteht aus kleinen, unregelmäßigen Stücken, die auf der einen Seite gewölbt, auf der anderen flach und mit Rindenfragmenten besetzt sind. Die Stücke sind außen dunkelgrau, im durchfallenden Lichte gelb; sie sind spröde, von muscheligem Bruch und schmelzen bei etwa 60°. Beim Kauen klebt die Droge an den Zähnen und ist anfangs geschmacklos, später schwach bitter; der Geruch ist schwach aromatisch. Bleichmittel (H_2O_2, Hypochlorite, verdünnte Salpetersäure) sind ohne Einwirkung; kochender Alkohol löst leicht, kalter nur etwa 80% von dem Wachsharz. Der lösliche Anteil besteht aus einem in Alkalilauge, Alkohol oder Äther löslichen, dunkelbraunen Harz, das bei Handwärme weich und sehr plastisch wird und zwischen 50° und 60° schmilzt. Das in kaltem Alkohol Unlösliche besteht aus einem bei 72° schmelzenden Wachsester; durch Verseifen wird das in Äther unlösliche, in kaltem Alkohol lösliche Kalisalz der Säure erhalten. Der Wachsalkohol ist in kaltem Alkohol und Äther löslich und hat einen angenehmen Geruch.

23. Succulentenwachse.

Die Succulenten enthalten im allgemeinen ziemlich viel Wachs in und auf der bei dieser Pflanzenfamilie besonders kräftig ausgestatteten Epidermis. Zellner[2]) fand in den Blättern von *Agave americana* L. nur 9,45% Trockensubstanz, wovon 1,03% in Petroläther und 0,74% in Äther lösliches Wachs war, entsprechend 0,167% Wachs in dem ursprünglichen feuchten Blatt. Phytosterin war nicht in dem Wachs enthalten.

24. Tabakwachs.

Kißling[3]) extrahierte das schon von Neßler[4]) aufgefundene Wachs quantitativ aus feingemahlenem Tabakpulver mit Petroläther (Kp. 40°—60°), trocknete nach Abdestillieren des Lösungsmittels das zurückbleibende Harzwachs bei 80° und löste es in starkem Alkohol; beim Abkühlen der Lösung auf 0° fiel dann das Wachs aus. Um rein erhalten zu werden, mußte das Rohwachs noch mehrmals gelöst und ausgefroren werden. Der Gehalt der

1) Haller, Compt. rend. 1907, **144**, 594. — 2) Zellner, Ztschr. f. physiol. Chem. 1918, **104**, 2. — 3) Kißling, Ber. 1883, **16**, 2432; Chem.-Ztg. 1904, **28**, 775. — 4) Neßler, Der Tabak, seine Bestandteile und Behandlung, Mannheim 1867; v. Degrazia, Fachl. Mitteil. d. Österr. Tabakregie, 1913, S. 109.

verschiedenen Wachsarten wurde zu 0,4—0,2 % gefunden[1]) und nahm mit dem Alter der Tabakpflanze[2]) ab. Es erscheint das leicht erklärlich, wenn man annimmt, daß das Wachs von der Blattoberfläche produziert wird, denn die jungen und zarten Pflanzen haben ja im Verhältnis zum Gewicht größere Oberflächen als die älteren und derberen.

Das Tabakwachs ist nach Kißling[3]) eine ganz weiße, atlasglänzende, lockere Kristallmasse (Schmp. 63°), in der Hauptmasse von der ungefähren Zusammensetzung $C_{70}H_{140}O_2$ (aus Kentuckytabak). Als aber eine kleine Menge eines bei 51° schmelzenden Körpers entfernt wurde, lieferte der Rest Analysenwerte, die besser auf Melissinsäuremelissylester $C_{60}H_{120}O_2$ stimmten. Bei der trockenen Destillation (beim Rauchen) erhielt Kißling ein bei 64,5° schmelzendes Paraffingemenge.

Thorpe und Holmes[4]) wollen im Petrolätherextrakt aus Tabak in einer 1 ‰ nicht übersteigenden Menge ein Paraffingemisch aus $C_{31}H_{64}$ (Schmp. 67,8°—68,5°) und $C_{27}H_{56}$ (Schmp. 59,3°—59,8°) gefunden haben und nehmen an, daß Kißlings Melissinsäuremelissylester vom Schm. 63° nur dieses Gemisch sei, das er dann mit dem Schmp. 64,5° auch aus dem Tabakrauch erhalten habe. Demgegenüber hält Kißling seine Angaben voll und ganz aufrecht, indem er mit Recht auf die Unwahrscheinlichkeit hinweist, daß ein Pflanzenwachs nur aus Paraffin bestehen sollte.

25. Tarchonanthuswachs.

Durch Ausziehen der Blätter von *Tarchonanthus camphoratus* mit siedendem Alkohol erhielten Canzoneri und Spica[5]) beim Erkalten der Lösung einen in weißen Schüppchen auskristallisierenden Wachskörper. Die Verfasser sehen diese Schüppchen als einen einheitlichen Tarchoninalkohol (Schmp. 82°) an, welche Bezeichnung in der deutschen Literatur, jedenfalls um Verwechslungen vorzubeugen, in Tarchonylalkohol geändert wurde.

Die Verfasser stellten keine Formel für die Verbindung auf; in Beilsteins Handbuch ist die Formel mit $C_{50}H_{102}O$(?) angegeben, entsprechend 83,55 % C und 14,21 % H. Dies stimmt ja auch mit den Analysenresultaten (83,66 % C und 14,44 % H) gut überein; die Verfasser haben jedoch keinen Beweis für die Alkoholnatur des fraglichen Körpers gebracht[6]), und dies in Verbindung mit dem relativ niedrigen Schmelzpunkt bei so hohem Kohlenstoffgehalt muß etwas stutzig machen, zumal es das einzige Wachs wäre, daß nur aus einem Alkohol der alifatischen Reihe bestände. Ob der Tarchonylalkohol nicht einfach ein hochmolekularer, schwer verseifbarer Ester sein wird?

b) Cholesterinwachse.

26. Adoniswachs.

Heyl, Hart und Schmidt[7]) erhielten aus *Adonis vernalis* L. durch Ausziehen des lufttrocknen Krautes mit Alkohol und Fällen des Auszuges mit Wasser 3,37 % einer harzigen Masse, woraus sie isolieren konnten: Myricylalkohol (?), Schmp. 81°—83°, ein Phytosteringemenge, Pentatriakontan (?), und ein Phytosterolin $C_{33}H_{56}O_6$, Schmp. 285°—295° (gab ein Tetraacetat, Schmp. 167°—168°, $[\alpha]_D^{23} = -22,6°$ bei 0,4919 g in 20 ccm Chloroform). Aus dem Phytosteringemisch wurde ein reines Phyto-

1) Kißling, Chem.-Ztg. 1900, **24**, 499. — 2) Kißling, ebenda 1902, **26**, 673. — 3) Kißling, Ber. 1883, **16**, 2432; Chem.-Ztg. 1904, **28**, 775. — 4) Thorpe u. Holmes, Chem.-Ztg. 1901, **25**, 591. — 5) Canzoneri u. Spica, Gazz. chim. ital. 1882, **12**, 227; Ber. 1885, **15**, 1760. — 6) Sie haben zwar mit PCl_5 ein chlorhaltiges Produkt (Schmp. 68°—70°) erhalten, aber solche können auch bei der Behandlung von Estern mit Phosphorchloriden entstehen. — 7) Heyl, Hart u. Schmidt, Journ. amer. chem. soc. 1918, **40**, 436.

sterin $C_{27}H_{46}O$, Schmp. 138°—139° und $[\alpha]^{23}_{D} = -36°$ bei 0,1732 g in 20 ccm Chloroform erhalten. (Acetat kristallisiert in Stäbchen aus Essigester und Alkohol, Schmp. 127°—128°, $[\alpha]^{23}_{D} = -35,8°$ bei 0,1979 g in 20 ccm Chloroform.) An Fettsäuren enthielt das Wachs hauptsächlich Palmitin- und Leinölsäure, während die Aconitsäure[1]) nicht nachgewiesen werden konnte.

27. Alhagiwachs.

Hooper[2]) fand in der Wurzel des indischen Kameldorns (*Alhagi camelorum*) neben Quercetin auch Wachs und „Harz".

28. Alliriariawachs.

Die getrockneten Blätter von *Alliriaria officinalis* geben nach Keegan[3]) an siedendes Benzol 2,7% Wachs ab, das viel Caroten und wenig fettes Öl enthält.

29. Andirawachs.

Das Blätterwachs von Araroba (Rohchrysarobin) von *Andira Araroba* Agular enthält sehr viel Phytosterin. Das Holz dagegen war nach Tunmann[4]) phytosterinfrei.

30. Apfelwachs.

Aus 2,7 kg Äpfelschalen gewann W. Seifert[5]) durch Extraktion 11 g Wachs, das durch Behandeln mit kaltem Alkohol von einer darin löslichen, vitinähnlichen Substanz (vgl. Traubenwachs, S. 532) befreit wurde. Der reine Wachskörper war fast vollkommen weiß, Schmp. 64°, Erstp. 62,5° [6]).

31. Algenwachse.

Nach einer Zeitungsnotiz[7]) enthalten sowohl eine Menge grüner Algen, vor allem die Mitglieder der Familien *Ulotrichaceae*, *Phyllosphoniaceae* und *Vaucheriaceae*, als auch die Kieselalgen (*Bacillariaceae*) reichliche Einschlüsse von Öltropfen. Über Zusammensetzung und Eigenschaften des Öls wird nichts mitgeteilt, aber ein im Handel befindliches Präparat aus *Fucus sp.*, das als Lebertranersatz empfohlene Fucol, bildet harte, weißgelbe, leicht zerreibliche Massen. Man darf wohl annehmen, daß alle diese Öle aus Wachsarten oder zum mindesten aus Gemischen von Fett und Wachs bestehen. Wenigstens hat Gérard[8]) bei der Untersuchung von Algen und Flechten, besonders von *Fucus crispus*[9]) gefunden, daß man aus diesen durch Extraktion mit heißem Alkohol, Umkristallisieren aus Äther usw. Ester eines Cholesterinalkohols isolieren kann, der mit dem von Tanret[10]) zuerst aus Mutterkorn isolierten Ergosterin identisch ist. Nach Tanrets[11]) neuesten Untersuchungen dürfte noch ein zweites Cholesterin, das Fungisterin, dem

1) Linderos, Liebigs Ann. **182**, 365. — 2) Hooper, Pharm. Journ. 1912 (4), **35**, 391. — 3) Keegan, Chem. News 1916, **113**, 85. — 4) Tunmann, Apoth.-Ztg. 1915, **30**, 517. — 5) Seifert, Landw. Versuchsstat. 1894, **45**, 29. — 6) Beim Erwärmen des Wachses trat Geruch nach Amylalkohol auf, der wahrscheinlich durch Zersetzung von beigemengtem ätherischen Öl verursacht wurde. — 7) Bot. Ztg. 1878, S. 497. — 8) Gérard, Compt. rend. 1867, **64**, 1544; 1870, **71**, 723. — 9) Gérard, ebenda 1898, **126**, 909. — 10) Tanret, vgl. beim Pilzwachs, S. 524. — 11) Tanret, Compt. rend. 1908, **147**, 75.

Ergosterin beigemischt sein. Im allgemeinen scheint es, als ob die niedrigst stehenden Pflanzen (Gefäßkryptogamen, Algen, Pilze, Spaltpilze) ganz besondere Cholesterinarten enthalten, während das Phytosterin und dessen nähere Verwandte nur bei den höheren Pflanzen vorkommen.

Über das Algenwachs als Ausgangsmaterial für die Bildung der fossilen Wachse und des Erdöls, siehe Krämer und Spilker[1]).

Ellis[2]) erhielt aus *Laminaria*arten braune Öle, die die Cholesterinreaktionen gaben.

32. Anonawachs.

Aus den getrockneten Blättern von *Anona muricata* haben Thos Callan und Frank Tutin[3]) ein „Harz" gewonnen, woraus sie isolieren konnten: Spuren ätherischen Öles, ein Alkaloid, Dextrose, Myricylalkohol, Phytosterin (Schmp. 133°), sowie einen neuen Körper Anonol, farblose Blättchen, Schmp. 294°—298°, den sie als ein neues Glykol $C_{23}H_{36}O_2(OH)_2$ ansprechen. Nach Power und Salway[4]) liegt hier wohl ein Phyto(Sito?)-steringlukosid $C_{33}H_{56}O_6$ vor, das ein Tetraacetat $C_{33}H_{52}O_6(C_2H_3O)_4$, Schmp. 166°, lange Nadeln, und ein Tetrabenzoat $C_{33}H_{52}O_6(CO.C_6H_5)_4$, farblose Nädelchen, Schmp. 197°—198°, gibt. An Säuren wurden Öl-, Linol- und Stearinsäure gefunden.

33. Antennariawachs.

Durch Extraktion der Blüten vom gewöhnlichen Katzenpfötchen (*Antennaria dioica* Gaertn.) mit Petroläther erhielten Klobb, Garnier und Ehrwein[5]) ein Wachs, aus dem sie u. a. einen Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{58}$ (Blättchen aus Aceton, Schmp. 64°—66°, Erstp. 65°, Mol.-Gew. gefunden in siedendem Naphtalin 396 statt 394) isolieren konnten. Mit Kenntnis der anderen Kompositenwachse muß man wohl annehmen, daß das Wachs der Hauptsache nach aus Cholesterinkörpern bestanden hat, die die Verfasser jedoch nicht untersucht haben.

34. Anthemiswachs.

Das in Petroläther lösliche Blütenwachs der römischen Kamille (*Anthemis nobilis*) besteht nach Klobb[6]) aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen und einem Cholesterinalkohol. Der eine Kohlenwasserstoff, das

Anthemen $C_{30}H_{62}$[7]) ist identisch mit dem Anthemen $C_{18}H_{36}$ von Naudin[8]), Schmp. 64°, Erstp. 65°, große borsäureähnliche Blättchen aus Alkohol und Benzol. Der zweite Kohlenwasserstoff ist noch nicht rein isoliert. Der Cholesterinalkohol, Anthesterin oder Anthesterol $C_{31}H_{52}O + 3H_2O$[9]), Schmp. 195°, scheint ein Gemisch von drei Isomeren zu sein, die über die Acetate oder Benzoate getrennt werden können; $[\alpha]_D$ des wasserhaltigen Gemisches $= +69°3'$, des bei 100° getrockneten $= +79°4'$ (in Chloroform).

α-Anthesterol[9]), Nadeln aus Alkohol, $[\alpha]_D = +54°1'$ (in 2,13%iger Xylollösung), Schmp., frisch dargestellt, 221°—223°, sinkt mit der Zeit, so nach 6 Jahren auf 150°—160°. α-Anthesterylacetat, tetragonale Blättchen aus Aceton, Äther oder Petroläther,

1) Krämer u. Spilker, Ber. 1899, **32**, 2942; 1902, **35**, 1212; vgl. S. 739ff. — 2) Ellis, Biochem. Journ. 1918, **12**, 160. — 3) Callan u. Tutin, Pharm. Journ. 1912, [4], **33**, 743. — 4) Power u. Salway, Journ. chem. soc. 1913, **103**, 399. — 5) Klobb, Garnier u. Ehrwein, Bull. soc. chim. 1910, [4], **7**, 940. — 6) Klobb, Bull. soc. chim. 1903, [3], **27**, 1229. — 7) Klobb, Garnier u. Ehrwein, Bull. Soc. chim. 1910, [4], **7**, 940. — 8) Anthemen wurde schon von Naudin im ätherischen Öle der Pflanze entdeckt (Bull. soc. chim. 1884 [2], **41**, 483). — 9) Klobb, Compt. rend. 1909 **148**, 1272; 1911. **152**, 327; Ann. chim. phys. 1909, [8], **18**, 135; 1911, [8], **24**, 134.

Schmp. 240°—245°, $[\alpha]_D = +91°2'$ (in 2,5%iger Chloroformlösung) oder +89°2' (in 2,5%iger CCl_4-Lösung). α-Anthesterylbenzoat, perlmutterglänzende Blättchen (aus CCl_4 + Alkohol) oder Nadeln (aus Alkohol oder Äther), Schmp. 284°—286°, $[\alpha]_D = +64°36'$ (in 2,5%iger CCl_4-Lösung). Beide Ester geben beim Verseifen wieder das α-Anthesterol. β-Anthesterol, Nadeln aus Alkohol, schmelzen frisch dargestellt bei 160°—164°, erstarren beim Weitererhitzen wieder zu Nadeln, die dann erst bei 190°—195° schmelzen. $[\alpha]_D = +56°8'$ (in 0,75%iger Äthylenbromidlösung) oder +44°7' (in 2,3%iger Xylollösung). Die höherschmelzende Modifikation kann man auch durch Verdunsten der ätherischen oder der Äthylenbromidlösung bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls in Nadeln (Schmp. 185°—195°) direkt erhalten. β-Anthesterylacetat, hexagonale Blättchen, Schmp. 225°—230°, $[\alpha] = +73°9'$ (in Chloroform). β-Anthesterylbenzoat, elliptische Blättchen aus CCl_4 + Alkohol, Schmp. 230°—235°, $[\alpha]_D = +68°8'$ bis 71°7' (in 2,5%iger CCl_4-Lösung). Beide Ester geben beim Verseifen wieder β-Anthesterol, das Benzoat kann jedoch bei längerem Erhitzen der alkoholischen Lösung unter Umständen beim Verseifen auch das dritte Isomere liefern. Dieses, das γ-Anthesterol, kristallisiert in Nadeln, die ebenfalls doppelten Schmelzpunkt besitzen: 158°—160° und 185°—190°. γ-Anthesterylacetat, Schmp. 185—195°, $[\alpha]_D = +71°7'$ (in 2,5%iger Chloroformlösung), gibt beim Verseifen wieder γ-Anthesterol. γ-Anthesterylbenzoat, Sphäroiden mit ½ aq. aus Alkohol, Schmp. 240°—250°, $[\alpha]_D = +66°7'$ (in 2,5%iger CCl_4-Lösung), geht beim Kochen der alkoholischen Lösung in β-Anthesterylbenzoat über und liefert beim Verseifen β-Anthesterol. α- und β-Anthesterol gehen beide mit der Zeit in eine und dieselbe vierte Modifikation über, das δ-Anthesterol, Schmp. 150°—160°, das durch Umkristallisieren aus Alkohol wieder β-Anthesterol gibt.

α-Anthesterylacetat gibt mit Brom zwei Monobromide $C_{31}H_{50}OBr(C_2H_3O)$ vom Schmp. gegen 180°, von denen das in Benzol + Methylalkohol schwerer lösliche $[\alpha]_D = +133°$, das leichter lösliche $[\alpha]_D = +58°8'$ zeigte. β-Anthesterylbenzoat gibt nur ein Dibromid $C_{31}H_{51}OBr_2(C_2H_3O)$, Schmp. 170°—175°, γ-Anthesterylacetat gab ein Gemisch aus den obigen Mono- und Dibromderivaten.

0,01 g α-Anthesterol gibt in Chloroform mit Acetanhydrid und Schwefelsäure eine rosa Färbung, die nach 24 Stunden in Violett übergeht.

Im Gegensatz zu dem Vorstehenden steht eine neue Untersuchung von Power und Browning jun.[1]), wonach der Alkohol des Blütenwachses der römischen Kamille Taraxasterin sein soll: farblose Nadeln $C_{29}H_{48}O + 2\frac{1}{2}$ aq. mit dem Schmp. 217°—219° und $[\alpha]_D = +95{,}6°$ (0,2855 g wasserfreie Substanz in 25 ccm Chloroformlösung); es soll ein Acetat gegeben haben: farblose Tafeln, Schmp. 248°—250° und $[\alpha]_D = +98{,}7°$ (0,3666 g in 20 ccm Chloroformlösung). Außerdem wurde ein Gemisch von Sitosterin- und Stigmasteringlukosid erhalten, in welchem das erstere überwiegt. Von Säuren wurden Öl-, Linol-, Cerotin-, Palmitin- und Stearinsäure gefunden. Das Vorkommen von einem Triakontan konnte aufs neue bestätigt werden.

Auch Cohen[2]) kommt zu einem anderen Resultat, indem er behauptet, das Anthesterol sei mit Lupeol identisch: $[\alpha]_D = +45{,}66°$ (0,7026 g in Äthylenbromid zu 25 ccm gelöst) oder +25,95° (0,6992 g in Chloroform zu 25 ccm gelöst).

Vergleicht man die obigen Angaben von Power und Browning mit ihren Angaben für das wirkliche Taraxasterin (S. 520), so sind die Abweichungen so groß, daß man zweifellos annehmen muß, daß das Taraxasterin aus den Kamillenblüten etwas Neues sein muß. Angesichts der genauen Untersuchungen von Klobb und seinen Mitarbeitern muß man wohl dann ihren Resultaten die größte Vertrauenswürdigkeit zusprechen, und nicht anders verhält es sich mit der Behauptung von Cohen; sein Lupeol muß offenbar ein Gemisch sein.

---

1) Power u. Browning jun., Journ. chem. soc., 1914, **105**, 1829. — 2) Cohen Arch. de Pharm. 1908, **246**, 520.

Zuco[1]) hat aus den Blüten von *Anthemis cinerariaefolia* ein Phytosteringemisch isoliert, das er jedoch nicht näher untersucht hat.

35. Antiarwachs.

Der Milchsaft von *Antiaris toxicaria* Lecken (*Upas Antiar*) enthält außer einem höchst wirksamen Herzgift, dem Glukosid Antiarin, einen in Petroläther löslichen, von Mulder[2]) Antiarharz genannten Anteil. Kiliani konnte daraus einen kristallinischen Harzkörper $C_{24}H_{36}O$(?) vom Schmp. 173,5^0 isolieren. Nach den neuesten Untersuchungen von Windaus und Welsch[3]) muß man das „Harz" als Wachs betrachten: es besteht hauptsächlich aus α-Amyrincinnamat mit wenig α-Amyrinstearat; vielleicht sind auch β-Amyrinester vorhanden, dann aber nur in sehr geringen Mengen. Der von Kiliani gefundene Körper war eben das α-Amyrincinnamat, das aus Äther und Methylalkohol in langen, derben Nadeln vom Schmp. 176^0 kristallisiert: $C_{30}H_{49} \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Die Lösungen des Esters sind stark optisch aktiv: $[\alpha]_D = +77^0 26'$ (c = 0,3858 g in 15 ccm Chloroform; für synthetischen Ester: $[\alpha]_D = +78^0 45'$ bei c = 0,5301 g in 15 ccm Chloroform).

36. Apocyneenwachse.

Die zu dieser Familie gehörenden Pflanzen sind fast alle milchsafthaltig; der Milchsaft enthält Kautschuk und „Harze", die jedoch in letzter Zeit alle,

Tabelle 72.

	Wachs %	Harze %	Harzsäuren %	Kautschuk %	Fett %
Allemanda Schottii Pohl, Blätter, frische	—	0,505	1,858	0,337	0,506
Hancornia speciosa Müll.-Arg., Milchsaft	—	7,200	—	21,500	—
„ „ „ frische Rinde	—	8,780	3,884	2,933	
„ „ „ trockene Blätter	—	4,900	0,357	3,666	—
Plumeria rubra L., frische Blüten	—	0,206	—	—	0,412
Aspidosperma polyneuron Müll.-Arg., Holz	—	0,406	4,320	—	—
A. pyricollum Müll.-Arg., frische Blätter	0,300	1,900	8,750	0,850	—
„ „ „ frische Zweige	—	0,800	0,650	0,350	—
A. sessiliflorum Fr. Allem., frische Blätter	—	0,800	2,000	0,856	1,428
„ „ „ frische Rinde	—	0,325	1,323	—	0,803
Tabernaemontana Salzmanni DC., frischer Arillus	—	2,720	4,636	0,455	—
„ „ „ Fruchtschale	—	3,108	1,063	1,543	—
„ „ „ frische Blätter	0,225	1,933	1,550	0,138	—
„ „ „ frische Rinde	0,400	1,276	3,572	0,360	—
Forsteronia brasiliensis DC., frische Blätter	—	0,225	3,740	—	—
Dipladenia illustris v. pubescens Müll.-Arg., Knollen	—	0,213	—	—	—
D. atroviolacea Müll.-Arg., frische Pflanze	0,500	1,750	—	1,250	—
„ „ „ frische Knollen	0,186	0,275	1,164	0,433	—
D. flagrans DC., frische Blätter	0,588	1,235	0,873	0,940	0,590
„ „ „ frische Knollen	—	0,483	1,968	—	—
Macrosiphonia Velame Müll.-Arg., trockene Blätter	—	3,317	3,736	—	—
Prestonia tomentosa R. B., frische Blätter	—	1,222	0,650	0,744	—
Rhabdadenia Pohlii, v. volubilis Müll.-Arg., Blätter	—	0,682	3,214	0,335	—

1) Zuco, Gazz. chim. ital. 1889, **19**, 208. — 2) Mulder, Bull. sc. phys. nat. Néerl. I, 52; Nat. en Scheikund. Arch. **137**, II, 242. — 3) Windaus u. Welsch, Archiv d. Pharm. 1908, **246**, 504.

soweit sie genauer untersucht worden sind, als Cholesterinwachse erkannt wurden. Daneben findet man Harzsäuren, echte Harze und gewöhnlich sehr wenig Glyzeride. Th. Peckolt[1]), der verdienstvolle Kenner der brasilianischen Flora, teilt mit, daß die Familie in Brasilien 32 Gattungen mit 395 Arten und Abarten umfaßt. Die von ihm bei seinen orientierenden Versuchen gefundenen Resultate sind in vorstehender Tabelle vereinigt, soweit sie hier in Betracht kommen.

Amapamilch ist ebenfalls der Milchsaft einer brasilianischen Apocynee *(Hancornia sp.?)*, die im Gebiete des Amazonas von den Indianern als Heilmittel gegen Schwindsucht gebraucht wird. Die stark saure Flüssigkeit, D = 1,0304, enthält nach A. Rathje[2]) u.a. freie und veresterte Fettsäuren (Ameisen-, Essig-, Propion-, Buttersäure, weiter Säuren vom Schmp. 53°—54°, 63°—64°, 69°—70°, 78°—79°), „Phytosterin" und Kohlenwasserstoffe bzw. ihre Derivate vom Schmp. 120°—121°, 196°—197°, 200°—201° und 205°—206°.

Die Untersuchung des zerkleinerten Rhizoms von *Apocynum androsaemifolium,* dem Apocynum der U.S.P., durch Chs W^so^n Moore[3]) ergab ein in Petroläther lösliches, braunes Weichharz. Daraus konnte der Verfasser isolieren: etwas Ipuranol (siehe Convolvulaceenwachse), freie und veresterte Arachin-, Palmitin-, Stearin-, Öl- und Linolsäure und ein kaum zu trennendes Gemisch einander sehr ähnlicher Substanzen, woraus durch Acetylierung nur kleine Mengen von zwei neuen Substanzen erhalten wurden. Die eine ergab bei der Verseifung Androsterin $C_{30}H_{50}O$, farblose Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser aus Essigester + Alkohol, Schmp. 208°—210°, $[\alpha]_D = +29{,}9°$ (0,2060 in 20 ccm Chloroformlösung). Liebermanns Reaktion: fuchsinrote Lösung. Es gibt ein Acetat $C_{30}H_{49} . O_2C_2H_3$, Nadeln aus Essigester, Schmp. 212°—214°, $[\alpha]_D = +41{,}3°$ (0,3025 g in 20 ccm Chloroformlösung, das mit Brom Monobromandrosterylacetat $C_{30}H_{48}Br . O_2C_2H_3$, Schmp. 228°—230°, farblose Prismen aus Essigester, liefert. Die Mutterlauge vom Androsterinacetat ergab ein Homoandrosterin $C_{27}H_{44}O$, Schmp. 192°, farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol, gibt die gleichen Reaktionen wie das Androsterin. Homoandrosterylacetat $C_{29}H_{46}O_2$, Schmp. 234°—236°, prismatische Nadeln aus Essigester, $[\alpha]_D = +82{,}8°$ (0,3 g in 20 ccm Chloroformlösung), reagierte nur langsam mit Brom unter Entwicklung von HBr. Durch direkte Bromierung des ursprünglichen Acetatgemisches konnte eine sehr kleine Menge eines dem Bromandrosterylacetat isomeren Produktes $C_{32}H_{51}O_2Br$ gewonnen werden, das jedoch bei 266°—268° schmolz und in Tafeln aus Chloroform + Äther krystallisierte.

Das mit dem Pontianackautschuk verwandte, aus Sarawak, Borneo, Sumatra und dem malayschen Archipel stammende Jellutongharz enthält rund 10% Kautschuk, 20% Harz und 70% Feuchtigkeit und Verunreinigungen. Das Harz bildet nach Ellis und Wells[4]) eine hellgelbe, krümelige Masse, welche am besten in Benzol löslich ist und von Alkalien so gut wie gar nicht angegriffen wird. Nach Decker[5]) enthält das Harz 83% Unverseifbares.

Bresk oder Pontianackautschuk ist eine aus dem Milchsaft von *Dyera costulata* Hook. fil. (*Alstonia costulata* Miq.) auf Borneo gewonnene minderwertige Gummisorte. Sack und Tollens[6]) fanden darin neben Kautschukgutta Alstol $C_{24}H_{38}O$, Schmp. 158°, Alstonin $C_{14}H_{22}O$ und Isoalstonin. Nach Cohen[7]) stellen jedoch diese angeblich neuen Körper Ge-

1) Peckolt, Ber. pharm. Ges. 1909, **19**, 529; 1910, **20**, 36. — 2) Rathje, Arch. d. Pharm. 1909, **247**, 49. — 3) Moore, Journ. chem. soc., 1909, **95**, 734. — 4) Ellis u. Wells, Journ. ind. eng. chem. 1915, **7**, 747. — 5) Decker, Gummi-Ztg. 1917, **31** 824. — 6) Sack u. Tollens, Ber. 1904, **38**, 4110; Sack, Inang. Diss., Göttingen 1901. — 7) Cohen, Arch. d. Pharm. 1907, **245**, 236.

mische aus den Acetaten von Lupeol und α- und β-Amyrin dar; zu demselben Resultat kam auch Hillen[1]), der auch etwas braunes Resen erhielt, und Hinrichsen und Marcusson[2]) fanden beim Pontianacharz $[\alpha]_D = + 60^0$. Hillen[3]) fand auch im Harz der Malabuwaiguttapercha (von *Alstonia grandiflora* Miq.) α- und β-Amyrinacetat, ein Öl und Spuren gelben Resens. Van Romburgh und Cohen[4]) fanden im Guttaperchaharz von anderen *Dyera*-Arten β-Amyrinacetat.

Strunck[5]) fand in selbsthergestelltem Kautschuk aus *Kicksia (Funtumia) elastica* neben 85,87 % Kautschukgutta 5,3—7,4 % Harz, und Frank, Marckwald und Gnaedinger[6]) erhielten aus demselben Kautschuk 7, selten bis 10 %, gewöhnlich 9 % Harze, die bei westafrikanischen Sorten meist balsamartig, bei den ostafrikanischen aber härter waren. Aus der Ditarinde der auf den Philippinen wachsenden *Echites scholaris* L. (*Alstonia scholaris* R. Br.) haben Jobst und Hesse[7]) eine ganze Reihe Cholesterinverbindungen isoliert. Sie extrahierten die Rinde mit Ligroin, verdunsteten diese Auszüge und kochten die zurückbleibenden, klebrigen Massen so lange mit Alkohol aus, bis letzterer nichts mehr aufnahm. Dabei blieb Echikautschin $C_{25}H_{40}O_2$ als bernsteingelbe, zähe Masse zurück, die unter 0^0 hart und spröde wurde, in heißem Alkohol nur spurenweise, in Chloroform, Äther, Ligroin und Benzol leicht löslich war und von Kalilauge gar nicht, von schmelzendem Kali nur wenig angegriffen wurde. Aus den alkoholischen Lösungen kristallisierte beim Erkalten ein Gemisch von Echicerin und Echitin aus, das durch vorsichtige Behandlung mit Ligroin von dem darin leichtlöslichen Echitin befreit wurde. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Echicerin $C_{30}H_{48}O_2$ in Nadeln, Schmp. 157^0, erhalten: $[\alpha]_D = + 63{,}75^0$ (D = 0,72; p = 2 % in Äther). Dieses wurde weder von alkoholischem, noch von schmelzendem Kali angegriffen. Mit Brom entstand Bromechicerin $C_{30}H_{47}BrO_2$, mattweisse, allmählich kristallinisch werdende Kügelchen, Schmp. 116^0. Natrium in der kochenden Ligroinlösung ergab allmählich eine Echicerinsäure $C_{30}H_{46}O_4$ (!): amorph, in Kalilauge leicht, in Ammoniak nach vorhergegangener Quellung allmählich löslich. — Das Echitin $C_{32}H_{52}O_2$ wurde durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol von dem schwerer löslichen Echicerin befreit und gab so Blättchen, Schmp. 170^0, mit dem $[\alpha]_D = + 72{,}72^0$ (p = 2 % in Äther) $= + 75{,}25^0$ (p = 2 % in Chloroform). Es wird von schmelzendem Kali kaum angegriffen, gibt ein dem vorhergehenden ähnliches Bromechitin, Schmp. 100^0. — In der Mutterlauge vom Echicerin bleibt zum Teil das Echiteïn gelöst, zum Teil scheidet es sich mit diesem aus. Durch Umlösen des Gemenges in Aceton und langsames Verdunsten der Lösung werden erst schwere, warzenförmige Kristalle eines Gemisches von beiden und dann leichte Nadeln von Echiteïn $C_{42}H_{70}O_2$ erhalten. Es kristallisiert aus starkem Alkohol in Nadeln oder Prismen, Schmp. 195^0, die in kaltem Alkohol sehr schwer, schwer auch in Ligroin und Aceton, aber leicht in Äther und Chloroform löslich sind und das $[\alpha]_D = + 88^0$ (p = 2 % in Äther) besitzen. Das Echiteïn ist indifferent, gibt mit Brom ein Tribromechiteïn

---

1) Hillen, Arch. d. Pharm. 1913, **251**, 94; ders., Über Kautschuk- u. Guttaperchaharze. Bern 1913, S. 28. — 2) Hinrichsen u. Marcusson, Ztschr. f. angew. Chem. 1911, **24**, 725. — 3) Hillen, Über Kautschuk- u. Guttaperchaharze, S. 74. — 4) v. Romburgh u. Cohen, Konglk. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, Jan. 1906. — 5) Strunck, Ber. 1906, **40**, 214. — 6) Frank, Marckwald u. Gnaedinger, Gummi-Ztg. 1911, **25**, 840, 877. — 7) Jobst u. Hesse, Ann. 1875, **178**, 58.

$C_{42}H_{67}Br_3O$, gelbes Pulver, Schmp. 150⁰, und wird von schmelzendem Kali kaum angegriffen. Aus der Mutterlauge von der Darstellung wird beim Verdunsten das Echiretin als gelbes Öl erhalten, das nach der Reinigung mit Aceton allmählich zu einer amorphen Masse $C_{35}H_{56}O_2$, Schmp. 52⁰, eintrocknet. $[\alpha]_D = + 54{,}82^0$ (p = 2 %₀ in Äther). Man kann wohl mit größter Wahrscheinlichkeit annehmen, daß alle diese Körper noch unrein gewesen sind.

Ultée[1]) hat auch tatsächlich im Milchsaft aus *Alstonia scholaris* diese Körper nicht nachweisen können, wohl aber α- und β-Amyrinacetat (Schmp. 220⁰ bzw. 228⁰) und Lupeol gefunden.

Der in Britisch-Guayana vorkommende Milchbaum oder Xya-Xyabaum (*Tabernaemontana utilis* W. et Am., *Apocyneae*) gibt, wie der Kuhbaum (s. S. 509), beim Einschneiden der Rinde reichliche Mengen Milchsaft, der etwas dicker und wohlschmeckender als Kuhmilch ist und statt dieser genossen wird[2]). Surie fand[3]), daß der durch Kochen koagulierte Milchsaft 91 % in heißem Alkohol Lösliches (Harz und Wachs) und 1—2 % Guttapercha enthielt. Die koagulierte Masse war zäh, klebrig und wollte nicht hart werden. Heintz[4]) fand darin einen Körper, der wahrscheinlich mit dem Echicerin identisch ist.

Im Milchsaft von *Tabernaemontana sphaerocarpa* Bl. von Java fand Ultée[5]) bei einem spezifischen Gewicht von 1,023 bei 28⁰ 39,2 % Trockensubstanz. Diese enthielt 92,7 % „Harz", 5,5 % Eiweiß, 1,2 % Asche und nur 0,6 % Kautschuk (als Differenz). In dem Harz wurden α- und β-Amyrinacetat nachgewiesen.

Der auf Glasplatten an der Luft aufgetrocknete Milchsaft von *Clitandra (Pacuria) elastica* Chev. von Togo ergab nach Siedler[6]) schon nach 48 Stunden ein stark elastisches Häutchen mit 1,95 % Feuchtigkeit, 11,59 % „Harz" und 1,46 % Asche. Das Harz war löslich in abs. Alkohol, Aceton, Chloroform, aber nur teilweise in Äther und Petroläther.

37. Araliaceenwachse.

Die Blätter von *Polyscias nodosa* enthalten nach van der Haar[7]) ein Wachs, das hauptsächlich aus Myricylestern besteht. Außerdem wurden sowohl in diesen, wie in den Blättern des Efeus (*Hedera Helix* L.) Glukoside gefunden, die große Ähnlichkeit mit den Phytosterolinen zeigten.

38. Ardisiawachs.

Getah adjak ist der guttaperchahaltige, eingetrocknete Milchsaft von *Ardisia fuliginosa* Bl., einer javanischen Myrcinacee. Greshoff und Sack[8]) haben das Harz untersucht, aber nur aus dem „Fluavil" kristallisierende, cholesterinartige Körper erhalten: α- und β-Ardisiol, $C_{35}H_{46}O_{10}$, Schmp. 107⁰ bzw. 183⁰.

39. Aristolochiawachs.

O. Hesse[9]) hat aus der Wurzel von *Aristolochia argentea* außer der schon von Pohl[10]) aus verschiedenen Aristolochiaarten isolierten Aristo-

1) Ultée, Chem. Weekbl. 1914, **11**, 456, vgl. ebenda 1912, **9**, 773. — 2) Nach Privatmitteilung von Prof. Thoms, Berlin. — 3) Surie, Pharm. Weekbl. 1902, **39**, 1017. — 4) Heintz, Poggendorfs Ann. 1843, **69**, 240; 1845, **65**, 244. — 5) Ultée, Chem. Weekbl. 1915, **13**, 183. — 6) Siedler, Arb. a. d. pharm. Inst. d. Univ. Berlin 1914, **11**, 166. — 7) van der Haar, Pharm. Weekbl. 1913, **50**, 1350; Arch. de Pharm. 1914, **251**, 632. — 8) Greshoff u. Sack, Pharm. Weekbl. 1903, **40**, 127. — 9) Hesse, Arch. d. Pharm. 1895, **233**, 684. — 10) Pohl, Ber. 1892, **25**, Ref. 635.

lochiasäure noch drei neue Säuren (Aristin-, Aristidin- und Aristolsäure), Phytosterylpalmitat in kleinen, weißen Schuppen, Schmp. 80°, $[\alpha]_D^{15} = -15{,}8^0$ (3% in Chloroform) und Aristolin $C_{15}H_{28}O_3$ gewonnen. Das letztere, das in mikroskopischen Nadeln, Schmp. 265°, kristallisierte, sehr wenig in Petroläther löslich und gegen siedende Natronlauge indifferent war, könnte vielleicht ein Phytosteringlukosid sein.

40. Arnicawachs.

Die Blüten des Wohlverleihs (*Arnica montana* L.) enthalten nach Pavesi[1]) ein zähes dunkelgelbes Harz, das Arnicin. Walz, der das Harz als rotgelbe, alkalilösliche Masse schildert, fand es auch im Kraut[2]) und in der Wurzel[3]) der Pflanze; er vermutete darin ein Glykosid $C_{20}H_{30}O_4$. Börner[4]) hat dann im Petrolätherextrakt der Blüten auch ein mit Wasserdampf flüchtiges Paraffingemenge, Schmp. 63°, gefunden. Nach den neuesten Arbeiten von Klobb[5]) ist das Arnicin ein typisches Wachs, das aus Börners Paraffinen, einem Cholesteringlykol Arnidiol und dessen Estern besteht.

Klobb extrahierte die Blüten mit Petroläther, verdunstete die Auszüge und löste den Rückstand in viel heißem Aceton. Beim Erkalten der Lösung schied sich schon ein Teil der Paraffine aus. Nach dem Abfiltrieren des Paraffins, Verdunsten des Filtrats und Verseifen des zurückbleibenden, dicken Öles mit alkoholischer Kalilauge wurde das dabei erhaltene Unverseifbare mit Äther extrahiert und durch Umlösen aus Aceton von Paraffin befreit. Beim Umkristallisieren aus Alkohol + 25% Benzol wurden rhombische Kristalle mit einem Molekül Kristallalkohol erhalten, die aus einem neuen Cholesterinkörper bestanden. Dieser anfangs Arnisterin genannte Körper wurde bald als ein Glykol erkannt, das dann Arnidiol: $C_{28}H_{46}O_2 + C_2H_5 \cdot OH$ genannt wurde. Der Kristallalkohol entwich bei 115°—120°, wonach das Glykol bei 249°—250° (korr.) schmolz und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimierte. $[\alpha]_D^{15^0} = +62{,}8^0$ (c = 1,26% in Aceton). Arnidiol gibt ein aus Alkohol in großen Oktaëdern kristallisierendes Diacetat, Schmp. 181—183° (Maquennescher Block), $[\alpha]_D = +74{,}2^0$ (c = 4% in Benzol), das jedoch u. U. auch in langen Prismen, Schmp. 100° bis 101°, oder seltener in Sphäriten erhalten wurde. Das Dibenzoat bildet ein in kaltem Alkohol fast unlösliches Kristallpulver, Schmp. 223°—225°. Das Bisphenylurethan, Schmp. etwa 200° (unter Zersetzung) kristallisierte aus Äther mit Kristalläther.

Die Mutterlauge vom Arnidiol enthielt eine dicke, braungelbe, durchscheinende Substanz von Honiggeruch und aromatisch-bitterem Geschmack, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich war: das Arnicin der früheren Autoren. Weitere Arnicinmengen wurden durch Behandeln der schon mit Petroläther extrahierten Blüten mit Alkohol erhalten. Nach Klobb besteht das Arnicin wenigstens zum Teil aus sehr schwer verseifbaren Arnidiolestern, muß jedoch noch genauer untersucht werden.

Die Paraffine bestehen nach Klobb, Garnier und Ehrwein[6]) aus einem nicht trennbaren Kohlenwasserstoffgemisch, Schmp. 61°—64° und Triakontan, $C_{30}H_{62}$, perlmutterglänzende, hexagonale Blättchen aus Äther oder Aceton, Schmp. 62°, Erstp. 65,5°, Mol.-Gew. in Naphthalin 427 für berechnete 422.

41. Asclepiadeenwachse.

Wie die Apocyneen enthalten auch viele andere Pflanzen in dem Milchsaft neben Kautschuk und Harz größere oder geringere Mengen

---

1) Pavesi, Jahresber. d. Chem. 1859, S. 584. — 2) Walz, ebenda 1860, S. 544. — 3) Walz, ebenda 1861, S. 753. — 4) Börner, Inaug.-Diss., Erlangen 1892. — 5) Klobb, Compt. rend. 1904, **138**, 763; 1905, **140**, 1700; Bull. soc. chim. 1905 [3], **33**, 1075; 1906 [3], **35**, 741. — 6) Klobb, Garnier und Ehrwein, Bull. soc. chim. 1910, [4], **7**, 940.

von Wachs. So soll das aus der syrischen Seidenpflanze (*Asclepias Cornuti*) mittels Benzin gewonnene Extrakt neben 20—25 % Kautschuk und 30—25 % Harze, Chlorophyll und anderen Farbstoffen fast 50 % Wachs enthalten; die frische Pflanze liefert nach Kaßner[1]) etwa 3 % Wachs. Das Wachs ähnelt in Aussehen und Konsistenz dem Bienenwachs, schmilzt aber erst bei 70°—80° und besteht wohl wie alle derartigen Wachse aus Cholesterinestern.

Aus dem Milchsaft von *Asclepias syriaca* konnte Marek[2]) einen bei 239°—240° schmelzenden Körper („Asclepion") isolieren, der nach den späteren Untersuchungen von Cohen[3]) wahrscheinlich mit dem β-Amyrinacetat identisch ist.

Kaßner[4]) hat sich auch ein Verfahren schützen lassen, nach dem *Asclepias Cornuti, Asclepias syriaca, Sonchus oleraceus* u. ä. milchsaftführende Pflanzen auf Kautschuk usw. verarbeitet werden sollen.

Demnach werden die Pflanzen getrocknet, gepulvert und gesiebt, wobei Pflanzenwolle auf dem Siebe zurückbleibt. Das durchgesiebte Pulver wird mit Benzin oder CS_2 extrahiert, wobei die Rückstände als Viehfutter Verwendung finden können(?); die Lösungen werden verdampft und das Extrakt mit Alkohol oder (bei fettreichen Pflanzen) kalihaltigem Alkohol ausgelaugt; hierbei bleibt Rohkautschuk ungelöst zurück. Aus den Alkohollösungen kristallisiert dann beim Abkühlen ein mehr oder weniger mit Fett usw. verunreinigtes Wachs aus. Die Mutterlauge endlich soll auf Reinchlorophyll verarbeitet werden. Das Patent ist wie so viele ähnliche ohne technische Bedeutung geblieben.

Die brasilianische Asclepiadee *Gomphocarpus brasiliensis* Tourn. enthält nach Peckolt[5]) in den unreifen Samenkapseln 0,223 % weißes Wachs, 0,334 % Fett und 1,018 % Harz.

Im Madár-(Mandara-, Ak-, Arka-, Akra-)Guttapercha aus dem Milchsaft von *Calotropis gigantea* R. Br. aus Indien fand Warden[6]) sowohl Alban als Fluavil (also, wie wir jetzt wissen, Cholesterinester), aber nur wenig Guttapercha.

Hill und Sirkar[7]) erhielten beim Verdunsten des alkoholischen Auszuges aus der Wurzelrinde von *Calotropis (Madorius) gigantea* R. Br. ein Öl und eine weiße, feste Substanz. Diese letztere war mit dem oben erwähnten Madaralban identisch. Der Rückstand der alkoholischen Lösung gab an Äther noch etwas Öl und an Wasser eine kleine Menge eines gelben, bitteren Stoffes ab; es blieb viel guttaperchaähnliche Masse zurück. Das Madaralban konnte durch Kristallisation aus Alkohol in zwei Substanzen zerlegt werden, die beide Isovaleriansäureester waren. Der Mudarylisovaleriansäureester $C_{30}H_{47}O \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$ bildete weiße Warzen aus Alkohol, Schmp. 140°, $[\alpha]_D^{23} = +128°$ (in Äther), und lieferte beim Verseifen das freie Mudarin $C_{30}H_{48}O_2$, sechsseitige Tafeln aus Alkohol + Äther, Schmp. 176°, die in Alkohol wenig, in Äther leicht löslich waren und ein Acetat $C_{30}H_{47}O \cdot C_2H_3O_2$ gaben, das in weißen Nadeln (aus Alkohol + Äther), Schmp. 195°—196°, kristallisierte. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wurde die Mudarsäure $C_{30}H_{46}O_3$ vom Schmp. 225° erhalten (sehr

1) Kaßner, Landw. Versuchs-Stat. 1886, **33**, 241. — 2) Marek, J. f. prakt. Chem. 1903 (2), **68**, 449. — 3) Cohen, Arch. d. Pharm. 1907, **245**, 236. — 4) Kaßner, D. R. P. Nr. 34334 vom 24. April 1885. — 5) Peckolt, Ber. pharm. Ges. 1910, **20**, 142. — 6) Warden, in Tschirch, Harze usw., 2. Aufl., S. 952. — 7) Hill u. Sirkar, Journ. chem. soc. 1915, **107**, 1437.

leicht in Alkohol löslich, Silbersalz bildet einen grünlichen, amorphen Niederschlag). Der zweite Ester gab beim Verseifen Akundarin $C_{38}H_{62}O_2$ in Nadeln aus Alkohol + Äther, Schmp. 215°, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Äther. Das Isovalerianat kristallisierte in Nadeln aus Alkohol, Schmp. 210°, $[\alpha]_D^{20} = +119°$ (in Äther). Das Acetat $C_{38}H_{61}O \cdot C_2H_3O_2$ kristallisierte in Nadeln (aus Alkohol + Äther), Schmp. 222°. Chromsäure oxydierte den Alkohol zu Akundarsäure $C_{38}H_{60}O_3$, die ein grünliches, amorphes, unlösliches Silbersalz gab. Beide Alkohole geben die Phytosterinreaktionen.

Butlerow[1]) erhielt im alkalischen Auszuge aus *Cynanchum acutum* L. einen Körper Cynanchol, den er als Phenol ansprach, obgleich die Substanz nach der Reinigung nicht mehr alkalilöslich war. O. Hesse[2]) hat dann die Originalprobe Butlerows in zwei Isomeren: Cynanchocerin in Nadeln und Cynanchin in Blättchen zerlegen können, die sich nur durch ihre Kristallform unterschieden. Jedenfalls liegt hier ein Cholesterinwachs vor.

42. Aspidiumwachs.

Daccomo[3]) fand im alkoholischen Extrakt der Wurmfarnwurzel (*Aspidium Filix mas* Sw., besser *Polystichum Filix mas* [L.] Roth) ein weißes Wachs $C_{13}H_{26}O$, Schmp. 80°, das in Äther und kaltem Alkohol nur wenig löslich war, von alkoholischer Kalilauge nicht verändert wurde und mit Schwefelsäure-Chloroform keine Färbung gab. Aus dem Ätherextrakt der Wurzel wurde erhalten: etwas rötliches Harzpulver, Schmp. 85°—93° etwas mehr pechartiges Harz, ein smaragdgrünes Öl $C_{27}H_{46}O_2$, das zwischen 220°—290° destillierte, und einen in glänzenden, perlmutterartigen Lamellen kristallisierenden Stoff: Aspidol $C_{20}H_{34}O$[4]), Schmp. 136,5°. Das Aspidol war unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr schwer löslich in kaltem, aber leicht in siedendem Alkohol sowie in Äther, Benzin, Chloroform und Petroläther und gab die Hessesche Cholesterinreaktion.

Ein typischer Fall von einer Wachsuntersuchung, wie sie nicht sein soll!

43. Bakterienwachse.

Die nach Bereitung des Tuberkulins zurückbleibenden Tuberkelbazillenkörper enthalten durchschnittlich 38—39 % von einer wachsartigen Masse; je virulenter die Bazillen sind, desto weniger Wachs enthalten sie; außerdem ist die Wachsbildung auch von der Art des Wirtstieres abhängig (Schweinitz und Dorset[5])). Kresling[6]) fand bei der Untersuchung des Tuberkelwachses:

Kennzahlen:		Zusammensetzung:	
Schmp. des Wachses	46°	Fettsäuren, freie	14,38 %
„ der Wachsalkohole	43,5°—44°	Wasserlösliches	7,30 „
V.-Z.	60,7	Lecithin	0,16 „
Hehner-Z	74,23	Ester	77,25 „
R.-M.-Z.	2,01	mit Wachsalkoholen	39,10 „
J.-Z.	9,92		

1) Butlerow, Ann. 1875, **180**, 349. — 2) Hesse, Ann. 1878, **192**, 182. — 3) Daccomo, Ann. Chim. e Farmakol. 1887, 69, 612, 1065. — 4) Also isomer mit Cinchol und Quebrachol! — 5) Schweinitz u. Dorset, Journ. amer. chem. soc. 1903, **25**, 354. — 6) Kresling, Arch. des sc. biol., St. Petersburg 1903, **9**, 359.

Die Untersuchung erscheint in mehr als einer Hinsicht zweifelhaft. Nimmt man an, daß die R.-M.-Z. durch eine so hochmolekulare Säure wie $C_{10}H_{20}O_2$ verursacht wird, so entspricht diese Zahl doch nur 0,5 % flüchtiger oder, da Flüchtigkeit und Löslichkeit Hand in Hand gehen, wasserlöslicher Säure. Unter der Voraussetzung, daß keine nennenswerten Mengen Glyzeride vorhanden sind — gegen ihre Anwesenheit spricht die niedrige V.-Z. — würde sich dann statt der gefundenen H.-Z. 74,23 eine solche von 91,13 berechnen. Weiter dürfte die Verseifung unvollständig gewesen sein, denn der V.-Z. 60,7 entspricht bei dem angegebenen Gehalt an Estern und Säuren ein mittleres Molekulargewicht von 849 für beide (Cholesterinpalmitat = 626,78, Melissinsäure nur = 452,6)! Wahrscheinlich wird ein Gemenge aus Cholesterinestern mit sehr wenig Fett vorliegen; bei der Verseifung wurde dann fast ausschließlich das letztere aufgeschlossen. Tatsächlich haben denn auch später Deycke und Reschad[1]) nach Verseifen des Tuberkelfetts mit 3%iger wässriger Natronlauge bedeutende Mengen Cholesterinkörper erhalten, die sich bei dieser Methode nicht verseifen ließen. Die leicht verseifbaren Anteile wurden durch den Nachweis von Glyzerin in der Verseifungslauge als Fette charakterisiert.

Sakae Tamura[2]) erhielt durch Extraktion von getrockneten Menschentuberkelbazillen ein Wachs, Schmp. 46°, das beim Verseifen mit alkoholischem Kali einen neuen Alkohol, Mykol, ergab. Das Wachs war ziemlich leicht in kaltem Benzol, etwas schwerer in Äther löslich. Durch Hydrolyse der dann noch mit Alkohol extrahierten Bazillen wurde nach Reinigung ein Öl erhalten, woraus durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Alkohol wieder das Mykol als schneeweiße Kristallwärzchen, Schmp. 66°, erhalten wurde. Der Alkohol, der mit dem schon von Aronson[3]) erhaltenen neuen Cholesterin identisch sein soll, entspricht der Formel $C_{29}H_{56}O$, ist leicht löslich in Chloroform, Xylol, Toluol, Petroläther und Äther, schwerer löslich in kaltem Alkohol und Methylalkohol sowie in Antiformin und läßt sich nach Gram färben. Bromieren in Eisessig ergab farblose Kristalle $C_{29}H_{55}OBr$, Schmp. 56°. Weiter wurden das Jodmykol $C_{29}H_{55}OJ$ in Kristallen aus Alkohol, Schmp. 58°, und das Benzoat als schneeweiße Kristalle, Schmp. 57°, dargestellt.

Aus *Mycobacter lacticola perrugosum* wurde durch Ätherextraktion ebenfalls ein Wachs, Schmp. 66°, erhalten, dessen Verseifung wiederum Mykol ergab. Bei der Weiterbehandlung der Bakterien wie oben wurde ebenfalls Mykol erhalten.

Schon früher hatten Schweinitz und Dorset[4]) in dem Tuberkelwachs Palmitinsäure, Arachinsäure und Laurinsäure nachgewiesen

Nach Max Bürger[5]) soll das Tuberkelwachs Laurinsäure, Myristinsäure und Palmitinsäure in Bindung mit drei ungesättigten Alkoholen: $C_{15}H_{28}O$, Schmp. 51°, $C_{19}H_{36}O$, Schmp. 37° und $C_{29}H_{56}O$, Schmp. 230°, enthalten. Sterine konnte der Verf. nicht nachweisen.

Auch Fontes[6]) hat getrocknete Tuberkelbazillen extrahiert und konnte aus dem Alkoholauszug ein in Äther lösliches Wachs, Schmp. 54,5°, und ein ebensolches in Chloroform lösliches, Schmp. 193°, neben freier Palmitinsäure isolieren.

Daß die Bakterien viel Cholesterinester enthalten, hatte schon früher Gérard[7]) bei der Untersuchung von *Staphylococcus albus* gezeigt. Das mit

---

1) Deycke Pascha u. Reschad Bey, D. med. Wochenschr. 1907, **33**, 94. — 2) Tamura, Ztschr. f. Physiol. 1913, **87**, 85. — 3) Aronson, Arch. f. Kinderheilk., 1910, **30**, 281. — 4) Schweinitz u. Dorset, Centralbl. f. Bakteriol. 1898, **19**, 516. — 5) Bürger, Biochem. Ztschr. 1916, **78**, 155. — 6) Fontes, Centralbl. f. Bakteriol. 1909, **47**, 317. — 7) Gérard, Compt. rend. 1896, **126**, 909.

siedendem Alkohol extrahierte, aus Äther umgelöste, butterartige Wachs wurde mittels eines sehr großen Überschusses an alkoholischem Kali durch langes Kochen verseift; die von Alkohol befreite Seife gab an Äther einen Cholesterinkörper ab, der nach Umkristallisieren aus Alkohol als Ergosterin identifiziert wurde.

Aus der Wildhefe (*Torula*) hat Chapman[1]) ein Wachs isoliert, das ebenso wie die *Torula* selbst rot gefärbt war. Die rote Färbung wurde auf die Anwesenheit von einem Gemisch von Caroten (s. S. 521) mit einem anderen Farbstoff zurückgeführt; der letztere gehört nicht zu der Xanthophyllgruppe.

Es will nach den Untersuchungen der letzten Jahre scheinen, als ob diese Bakterienwachse jetzt zu großer Bedeutung gelangen würden. Zuerst erhielten Deycke Pascha und Reschad Bey[2]) aus *Streptothrix leproides,* den sie aus einem schweren Leprafall reinzüchteten, durch Extraktion mit Äther und Reinigung durch Alkohol einen kristallisierten Fettkörper, Schmp. 47°—49°[3]), den sie wegen seines festen Gefüges Nastin[4]) nannten, und welchem bedeutende antileproide Eigenschaften zukommen sollen. Sie wollen durch Injektion von Nastin in Olivenlösung tatsächlich leichte und mittelschwere Leprafälle zum Stillstand und wenigstens scheinbarem Ausheilen gebracht haben, während schwere Fälle höchstens zum Stillstand kamen und die schwersten Fälle gar nicht beeinflußt wurden. Das Nastin enthält nach den Verfassern nur Glyzeride, jedoch war ihre Untersuchungsmethode (Verseifen in ätheralkoholischer Lösung, Verdampfen des Lösungsmittels, Zerlegen der wässrigen Seifenlösung mit HCl, Abfiltrieren der Fettsäuren: diese lösen sich klar in Alkalikarbonat- oder -phosphatlösungen) so primitiv, daß es eher Wunder gewesen wäre, falls sie Cholesterinester, die ja in Seifenlösungen ziemlich leicht löslich sind, gefunden hätten[5]). Die spezifische Wirkung des Nastins beruht nach Deycke und Reschad, die den Vorgang direkt mit dem Mikroskop verfolgen konnten, auf den bakteriolytischen Eigenschaften des Fetts: es hüllt die Bakterienleiber ein und löst sie einfach auf. Auch beim Tuberkelwachs fanden sie diese Wirkungsweise; die Folgen davon auf den Organismus waren allerdings denen des Nastins gerade entgegengesetzt: das aus den Tuberkelbazillen frei gewordene Gift beschleunigte den Verlauf des Krankheitsprozesses.

Diese bakteriolytische oder allgemeiner zellenauflösende Wirkung ist ein Charakteristikum auch für die sog. Pyocyanase, ein nach Emmerichs Vorschlägen hergestelltes Konzentrat der Stoffwechselprodukte von *Bacillus pyocyaneus*[6]). Die Pyocyanase hat sich in den letzten Jahren gerade wegen dieser Wirkung in dem Arzneischatz eingebürgert und wird besonders da gebraucht, wo es gilt, aus Bakterien gebildete Beläge oder „falsche Membranen", z. B. bei der Diphtherie, aufzulösen. Besonders da diese Wirkung thermostabil war, auch nach dem Erhitzen der Pyocyanase fortbestand, war anzunehmen, daß man es auch hier mit lipoiden Körpern zu tun hatte, und in der Tat gelang es Landsteiner und Raubitschek[7]) durch Extraktion von Pyocyanase mit Lipoidlösungsmitteln einen wachsartigen Körper zu erhalten, der rote Blutkörperchen und Bakterien aufzulösen vermochte und die bakteriziden Eigenschaften der Pyocyanase besaß, während die extrahierte Pyocyanase sich als fast wirkungslos erwies[8]). Diese Resultate werden durch Sakaye Ohkubo[9]) bestätigt. Näheres über das Wachs von *Bacillus pyocyaneus* ist nicht bekannt, doch scheint nach noch nicht

---

1) Chapman, Biochem. Journ. 1916, **10**, 548. — 2) Deycke Pascha u. Reschad Bey, D. med. Wochenschr. 1907, **33**, 89. — 3) Fuchs, Chem. Ind. 1909, **32**, 6. — 4) Von *ναστος* = dichtgefügt. — 5) Nastin wird von Kalle & Co.-Biebrich a. Rh. hergestellt und ist patentamtlich geschützt: D. R. P. Nr. 193883 v. 30. Aug. 1906, Nr. 198321 v. 17. April 1907, Nr. 199200 v. 2. Mai 1907, Nr. 201989 v. 30. Aug. 1906. — 6) Pyocyanase wird von Lingners Serumwerken, Dresden-Löbtau hergestellt. — 7) Landsteiner u. Raubitschek, Zentralbl. f. Bakteriol. 1907, **45**, 690; Raubitschek u. Ruß, ebenda 1908, **48**, 114. — 8) Landsteiner u. Raubitschek, Wien. klin. Wochenschr. 1908, **21**, 250. — 9) Ohkubo, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Ther. 1910, **4**, I, 428.

veröffentlichten Arbeiten von Berg auch dieses Bakterienwachs aus einem Gemisch von Glyzeriden und Cholesterinestern zu bestehen.

Nach Fukuhara[1]) beruht die Wirksamkeit der Pyocyanase gerade auf dem in Alkohol löslichen Lipoidkörper, der noch intensiver als das ursprüngliche Präparat wirkt.

Die von Bloch[2]) aus dem menschlichen Darminhalt isolierten hämolytischen Lipoide werden wohl auch solche von der Bakterienflora des Darms produzierten Bakterienwachse sein, wenn es sich nicht einfach um Koprosterin (s. S. 729) gehandelt hat.

44. Bananenwachs.

(Pisangwachs.)

Die mächtigen Blätter einer in Niederländisch-Indien wachsenden Banane (*Musa sp.*, malajisch: Pisang Kareth) zeigen auf ihrer Unterseite einen weißen, mehligen Wachsbelag; dieser wird von den Eingeborenen mittels hölzerner Messer abgeschabt, über freiem Feuer eingeschmolzen, noch flüssig durch ein Sieb gegossen und dann zu Kuchen geformt[3]).

Das durch Chlorophyll grünlichgraue Rohwachs ist in der Kälte hart und spröde; durch Auskochen mit Alkohol wird es weiß und kristallinisch. $D_{15} = 0{,}963 - 0{,}970$; Schmp. 79°—81°. In siedendem Alkohol ist nur etwa 1 % löslich, dagegen wird es von siedendem Terpentinöl, Amylalkohol oder CS_2 leicht aufgenommen.

Nach Greshoff und Sack[4]) besteht der in Alkohol unlösliche Teil des Wachses fast nur aus Estern: Säure-Z. 2—3, V.-Z. 109. Nach dem Verseifen konnte Pisangcerylsäure $C_{24}H_{48}O_2$, Schmp. 71°, und Pisangcerylalkohol $C_{13}H_{28}O$, Schmp. 78°, isoliert werden. Außerdem müssen aber auch Ester von niedrigerem Molekulargewicht anwesend sein, denn der Ester-Z. 106 würden 104,23 % Pisangcerylsäurepisangcerylester entsprechen.

Bei der trocknen Destillation des Wachses wurden ein bei 280° siedender, öliger Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{34}$ und eine Säure erhalten, die sich bei gleicher Zusammensetzung (nach veralteter Anschauung zu $C_{27}H_{54}O_2$ statt $C_{26}H_{52}O_2$ angegeben) von der Cerotinsäure durch den niedrigen Schmp. 58° unterscheidet.

Diese Angaben bedürfen jedenfalls einer Revision, denn es ist nicht einzusehen, wie aus $C_{24}H_{47}O_2 \cdot C_{13}H_{27}$ bei einfacher Destillation die genannten Körper $C_{16}H_{34}$ und $C_{26}H_{53} \cdot COOH$ entstehen könnten. Die Pisangcerylsäure ist wohl nichts anderes als Cerotinsäure, deren Schmp. durch die Anwesenheit des Äthylesters (der beim Umkristallisieren der Säure aus Alkohol sich stets in größerer Menge bildet) von 78°—79° auf 71° herabgedrückt worden ist. Das würde auch das Auftreten einer unreinen, bei 58° schmelzenden Cerotinsäure im Destillat aus dem Wachs erklären. Weiter ist der Schmp. des Alkohols viel zu hoch für einen alifatischen Alkohol mit nur 13 Kohlenstoffatomen (Cerylalkohol $C_{26}H_{54}O$, Schmp. 79°!) und würde eher für einen aromatischen Alkohol passen. Wahrscheinlich ist der Pisangcerylsäurepisangcerylester ein Cholesterinester; das Wachs gibt auch „eine schwache Cholesterinreaktion". Daß die Reaktion nur schwach ist, will nicht viel besagen, da gerade bei den Wachscholesterinen oft ein peinliches Innehalten der Versuchsbedingungen nötig ist, damit man überhaupt eine Cholesterinreaktion bekommt.

Nach Hans Meyer, Brod und Soyka[5]) könnte die Pisangcerylsäure mit Karnaubasäure identisch sein.

---

1) Fukuhara, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Ther. 1911, **9**, I, 75. — 2) Bloch, Biochem. Ztschr. 1908, **9**, 436. — 3) Pharm. Centrh. 1900, **41**, 765. — 4) Greshoff u. Sack, Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1901, **10**, 65. — 5) Meyer, Brod u. Soyka, Monatsh. f. Chem. 1913, **34**, 1113.

45. Benzoëwachs.

Tschirch und Lüdy[1]) fanden im ätherischen Auszug aus der Rinde des Sumatrabenzoëbaumes (*Styrax Benzoin* Dryand.) kein fertig gebildetes Benzoëharz vor, wohl aber konnten sie etwas Wachs isolieren, das jedoch nicht untersucht wurde.

46. Birkenwachs.

Die Rinde der gewöhnlichen Birke (*Betula verrucosa* Ehrh.) ist in der Jugend von einem weißen Harzwachs bestäubt; durch Extraktion der Rinde mit Alkohol oder Äther kann dieses erhalten werden.

Kosmann[2]) isolierte daraus die Betuloretinsäure, eine echte Harzsäure, und Lowitz[3]) bekam aus dem Ätherextrakt das Betulin, worin Hausmann[4]) ein Glykol erkannte, dem er die Formel $C_{36}H_{60}O_3$ gab; Paternó und Spica[5]) erhielten daraus mit P_2O_5 den Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$. Traubenberg[6]) bestätigte die Glykolnatur des Betulins, dem er die Formel $C_{24}H_{38}(OH)_2$ gibt, Schmp. 252°, $[\alpha]_D = +15{,}68°$ in Chloroform. Es kristallisiert mit $^1/_2 H_2O$, das bei 120°—130° fortgeht. Diacetat $C_{28}H_{44}O_4$, $[\alpha]_D = +14{,}26°$ in Benzol. Dibenzoat $C_{14}H_{38}(CO.C_6H_5)_2$, Schmp. 145° bis 147°. Reaktion nach Hesse: rote Lösung, grüne Fluoreszenz; nach Liebermann: violett, dann braun; nach Hirschsohn: violette Fluoreszenz; nach Tschugajew: dunkelrot. Permanganat in alkalischer Lösung gab etwas Essigsäure, Chromsäure-Essigsäure ein Keton $C_{24}H_{38}O_2$, Schm. 177°, (Ausbeute 50%, gibt ein Phenylhydrazon $C_{24}H_{38}O:N.NH.C_6H_5$, Schm. 130° und ein Semikarbazon $C_{24}H_{38}O:N_3COH_3$, Schmp. 210°) neben etwas Betulinsäure, Schmp. 195°—196°; letztere ist wahrscheinlich ein Gemisch. Nach Grasser[7]) ist Betulin wahrscheinlich ein Stoffwechselprodukt des von ihm aus den Birkenblättern isolierten Harzes, das ebenfalls Juchtengeruch besitzt.

47. Birnenwachs.

Aus Birnenschalen isolierte Seifert[8]) in derselben Weise wie aus Äpfelschalen neben einem vitinähnlichen Körper ein sprödes, grünliches Wachs vom Schmp. 68° und Erstp. 60°.

48. Bombacaceenwachse.

Der als Baumwollersatz benutzte Kapok stammt von dem Pauja- oder gemeinen Wollbaum, *Eriodendron (Xylum) anfractuosum* DC., gehört aber nicht wie die Baumwolle zu den Samen, sondern zum Fruchtgehäuse. Sprinkmeyer und Diedrichs[9]) erhielten aus dem fetten Öl der Samen 1,04% Unverseifbares mit 74% flüssigen und 26% festen Bestandteilen, darunter eine geringe Menge Kautschuk. Aus der festen Masse wurde ein reines Phytosterin abgeschieden, Schmp. 136°, $[\alpha]_D = -29{,}97°$ (in Alkohol + Äther). Das Acetat desselben bildet Nadeln, Schmp. 126°, und gab ein Dibromid, das das ursprüngliche Phytosterin zurückgab. Das Öl selbst war optisch inaktiv.

Aus dem Kapok selbst haben Matthes und Streicher[10]) durch Benzin

---

1) Tschirch u. Lüdy, Arch. d. Pharm. 1893, **43**, 461, 500. — 2) Kosmann, Journ. pharm. 1854, [3], **26**, 197. — 3) Lowitz, Crells Ann. 1788, I, 313. Das Betulin von Reichardt (Pharm. Centralh. 1899, Heft 39) ist etwas anderes. — 4) Hausmann, Ann. 1876, **182**, 368; vgl. Franchimont, Ber. 1879, **12**, 7, und Wheeler, Chem. Centralbl. 1900, **71**, I, 353. — 5) Paternó u. Spica, Journ. Pharm. Chim. 1878, 155. — 6) Traubenberg, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1912, **44**, 132, 1202. — 7) Grasser, Collegium 1911, 421. — 8) Seifert, Landw. Versuchs-Stat. 1894, **45**, 29. — 9) Sprinkmeyer u. Diedrichs, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1913, **26**, 86. — 10) Matthes u. Streicher, Arch. d. Pharm. 1913, **251**, 438.

0,8 % durch Alkohol und Benzol 4,97 % wachsartige Substanz ausgezogen. Das Wachs war frei von Glyzerin, zeigte braunrote Farbe, milden Geschmack und eigenartigen Geruch. Es war in Äther und Benzol leicht löslich, zeigte eine Refraktion n_D^{40} von 1,4618 und den Schmp. 24°. Das Wachs war optisch inaktiv, Säurezahl 59,85, Esterzahl 110,29, Verseifungszahl 170,14, Jodzahl 69,44, Reichert-Meißl-Zahl 2,02 und Polenske-Zahl 0,97. Die durch Verseifung gewonnenen Fettsäuren waren nur zu 15 % fest; isoliert wurden an festen Fettsäuren nur Palmitinsäure, während die flüssigen aus etwa 1 % Linolensäure, 38 % Linolsäure und 61 % Ölsäure bestanden. Das Unverseifbare betrug 28 % und besteht aus einem Gemisch von festem und flüssigem Phytosterin, Melissylalkohol und 0,6 % eines Kohlenwasserstoffs Lauran (?) $C_{20}H_{42}$.

Der Akon wird ebenso wie Kapok gebraucht und stammt vom malabarischen Wollbaum *Bombax malabarium* DC.[1]). Auch der Akon wurde von Matthes und Streicher untersucht, die 0,6 % benzinlösliche und 4,63 % in Alkohol + Benzol lösliche, wachsartige Substanz erhielten[2]). Auch dieses Wachs war frei von Glycerin; es war grünlich gelb, von mildem Geschmack und eigenartigem, aber nicht unangenehmen Geruch. n_D^{40} 1,4682, Schmp. 30,5°, optisch inaktiv. Säurezahl 65,09, Esterzahl 106,43, Verseifungszahl 171,52, Jodzahl 70,52, Reichert-Meißl-Zahl 1,76, Polenske-Zahl 1,05. Die Fettsäuren enthielten 20 % Palmitinsäure und 80 % flüssige Fettsäuren. Das Unverseifbare, 31 %, war ähnlich zusammengesetzt wie beim Kapokwachs; isoliert wurden Stigmasterin, Schmp. 170°, und Phytosterin, Schmp. 136°.

49. Buphanewachs.

Aus der Zwiebel von *Buphane disticha* Herb. hat Frank Tutin[3]) ein Gemenge von Harzen, Fett und Wachs gewonnen. Aus dem letzteren konnte er isolieren: Pentatriakontan, Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ (Nadeln mit 1 Mol. H_2O, Schmp. 132°) und Ipuranol (vgl. Convolvulaceenwachse, S. 485), mikroskopische Blättchen aus verdünntem Pyridin, die unter Zersetzung bei 286° schmelzen.

50. Calthawachs.

Die getrockneten Blattstengel von *Caltha palustris* L., der Dotterblume, geben nach Keegan[4]) an siedendes Benzol 1,6 % eines Gemisches von Caroten mit wenig Wachs und wenig fettem Öl ab. Die Blüten enthielten 2,6 % Caroten und Wachs. Der Verf. spricht zwar von Carotin, aber meint offenbar Caroten, vgl. Möhrenwachs S. 520.

51. Casimiroawachs.

Casimiroa edulis la Llave (*Xanthoxylon araliaceum* Furcz., *Rutaceae*) ist ein auf Mexikos Hochebene wachsender, ansehnlicher Baum, der von den In-

1) Sprinkmeyer u. Diedrichs, Ztschr. f. Nahrgs.- u. Genußm. 1913, **26**, 86. — 2) Matthes u. Streicher, Arch. d. Pharm. 1913, **251**, 438. — 3) Tutin, Journ. chem. soc. 1911, **99**, 1240. — 4) Keegan, Chem. News 1915, **112**, 295.

dianern Chochizapotl oder Iztactzapotl, von den Mexikanern Zabote blanco oder wegen der Eigenschaften der Samen Zabote somnifero genannt wird. Die wohlschmeckende, faustgroße, fünffächerige Beere enthält fünf 3,5 cm lange, nieren- bis eiförmige Samen, die schwach, aber unangenehm schmecken und als einschläferndes Mittel benutzt werden.

Nach Sanchez[1]) enthalten die Samen ätherisches Öl, Fett, „Harz", Gummi usw. Nach Bickern[2]) enthalten sie außer 0,628 % eines Glukoalkaloids, Schmp. 106°, in dem sog. Harz einen neuen Alkohol Casimirol $C_{27}H_{48}O_2$ (?), der aus Chloroform in weißen Nadeln, Schmp. 207°, kristallisiert und mit H_2SO_4 Rotfärbung gibt. Derselbe ist in Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht, in Äther, Petroläther und Benzol sehr schwer löslich.

Vielleicht ist der Körper identisch mit dem von Fred. Belding Power und Thos. Callan[3]) aus dem Harz isolierten Casimirolid, $C_{24}H_{28}O_6$, farblose Nadeln, Schmp. 207°, $[\alpha]_D = -49{,}2°$ (0,3856 g in 25 ccm Chloroformlösung), ein Lakton der Casimirosäure $C_{23}H_{28}O_4(OH).COOH$, Nadeln, Schmp. 207°, $[\alpha]_D = -86{,}8°$ (0,1670 g in 20 ccm Alkohollösung). Weiter fanden die letzteren Verfasser Sitosterin und Ipuranol.

52. Cathawachs.

An den Blättern und grünen Zweigen von *Catha edulis* konnte Stockman[4]) außer etwas ätherischem Öl, drei Alkaloiden, Zucker und Gerbstoff, etwas Kautschuk und Wachs isolieren.

53. Caulophyllumwachs.

Aus den unterirdischen Teilen von *Caulophyllum thalictroides* L. erhielten Power und Salway[5]) mit Alkohol ein Harz, das nach Reinigung durch Dampfdestillation, Lösen des Rückstandes in Amylalkohol, Fällen eines Glukosides mit Äther, Verdunsten und Verseifen Öl-, Linol-, Palmitin-, Stearin- und Cerotinsäure, ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ (farblose Blättchen aus Essigester, Schmp. 153°) und Citrullol $C_{23}H_{48}O_5$ (Blättchen aus Pyridin + Alkohol, schmolzen bei 275°—280° unter Zersetzung, vgl. Citrulluswachs S. 483) ergab.

54. Chrysanthemumwachs.

Aus den Blüten von *Chrysanthemum (Pyrethrum) cinerariaefolium* L., dem Lieferanten des dalmatinischen Insektenpulvers, erhielt Zuco[6]) einen Wachskörper, aus dem er einen Ester von einem Homocholesterin $C_{28}H_{48}O$ isolieren konnte. Dieser Alkohol bildet feine Nadeln, Schmp. 183°, ist sehr wenig löslich in heißem Alkohol, dagegen sehr leicht in Äther, Benzol oder Chloroform, gibt alle Cholesterinreaktionen und bildet mit Essigsäureanhydrid ein Acetat, Schmp. 223°, das in perlmutterglänzenden Blättchen kristallisiert. Die Untersuchung ist neuerdings von Cohen[7]) nachgeprüft worden, der besonders die Einheitlichkeit des Homocholesterins bestätigen konnte — ein in der Geschichte der Wachsarten sehr selten vorkommender Fall, daß schon der erste Untersucher gleich zu richtigen Resultaten gelangt ist!

---

1) Sanchez, Diss., Mexiko 1893; Merks Berichte 1901, S. 186. — 2) Bickern. Arch. d. Pharm. 1903, **241**, 166. — 3) Power u. Callan, Pharm. Journ. 1911, [4], **33**, 623. — 4) Stockman, ebenda 1912, [4], **35**, 676. — 5) Power u. Salway, Journ. chem. soc. 1913, **103**, 191. — 6) Zuco, Gazz. chim. ital. 1889, **19**, 209. — 7) Cohen, Arch. d. Pharm. 1908, **246**, 520.

Klobb, Garnier und Ehrwein[1]) fanden außerdem einen Kohlenwasserstoff, $C_{32}H_{66}$, Blättchen aus Alkohol, Schmp. 55°—58°, Erstp. 61°, der mit Brom HBr entwickelte.

Aus dem Samen der Pflanze hat I. Fujitani[2]) als wirksamen Bestandteil einen Ester oder ein Estergemisch Pyrethron als neutralen, bernsteingelben Sirup isoliert. Beim Verseifen wurde daraus ein Alkohol Pyrethrol $C_{21}H_{34}O$ nebst verschiedenen, nicht untersuchten Säuren erhalten. Das Pyrethron ist — wie die meisten Cholesterinester — in größeren Mengen ein ziemlich starkes Nervengift.

55. Cinchonawachs.

Das sog. Fett der Chinarinde wird zuerst von Lauber[3]) erwähnt, der es je nach der Rindenart als eine grün oder gelb gefärbte Masse beim Verdunsten der Ätherauszüge aus der Rinde erhielt. Schon Reichardt[4]) gibt dann an, daß dieses „Fett" ein Gemisch von Chinorin mit einem bisweilen durch Chlorophyll grün gefärbten, knetbaren Wachs besteht; es verbrennt ohne zu schmelzen mit leuchtender, stark rußender Flamme und Geruch nach verbrennendem Bienenwachs. Reichel[5]) fand, daß der grün gefärbte Rückstand des Ätherextrakts aus Huanokorinde aus einem flüssigen Fett von starkem Chinageruch, Chinovin, Chlorophyll und einem angeblich dem Bienenwachs ganz ähnlichen Wachs besteht. Kerner[6]) (1859, 1862) isolierte das Wachs: es bildete bei 150° schmelzende Blättchen, die er Cinchoretin nannte.

Helms[7]) fand, daß das Cinchoretin noch geringe Mengen eines amorphen Körpers enthielt, der in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther schwer löslich war. Das kristallisierte, in Äther und Alkohol leicht lösliche Cinchoretin zeigte die Zusammensetzung $C_{27}H_{48}O_2$, schmolz in reinem Zustande bei 130° und war indifferent gegen Natronlauge und Essigsäureanhydrid (damals kannte man die Schotten-Baumannsche Acylierungsmethode noch nicht), weshalb Helms es weder für Fett noch Wachs, sondern für einen dem Betulin oder dem Cerin ähnlichen Körper hielt.

Bei seinen Arbeiten über die Harzsäuren der Chinarinden fand Liebermann[8]) einen kristallisierenden Alkohol in dem Ätherextrakt, den er wegen dessen nahen Beziehungen zu den Terpenen anfangs Oxychinoterpen, später als die Verwandtschaft mit dem Cholesterin erkannt wurde, Cholestol nannte. Das Cholestol, dessen Zusammensetzung er zuerst zu $C_{30}H_{48}O_2$ (?), später zu $C_{22}H_{38}O$ (?) angab, kristallisierte wie die meisten Cholesterinalkohole aus Alkohol mit einer Molekel Kristallwasser, die schon beim Liegen an der Luft teilweise fortgeht. Der Alkohol, der alle Cholesterinreaktionen gab (gerade bei den Versuchen, diesen Alkohol zu charakterisieren, fand Liebermann die nach ihm benannte Cholesterinreaktion mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure), ist in zwei Kristallformen zu erhalten: aus absolutem Alkohol in langen Nadeln, aus Eisessig in Blättchen[9]). Beide Formen schmolzen nach dem Entwässern zwischen 137° und 139°, je niedriger, je länger das Trocknen fortgesetzt wurde; ebenso war die Einwirkung auf den polarisierten Lichtstrahl die gleiche: für die entwässerte Substanz wurde $[\alpha]_D = -39{,}4°$ bzw. $-38{,}9°$, im Mittel $-39{,}2°$ gefunden. Das Benzoat schmolz bei 144°, das Acetat bei 124°—126°.

Hesse[10]) hat die alkoholischen Bestandteile der Chinarindenwachse näher studiert und gefunden, daß die Hauptbestandteile des Wachses der echten (*Cinchona*) und der falschen (*Cuprea*, s. S. 487) Chinarinden verschieden sind.

1) Klobb, Garnier, Ehrwein, Bull. soc. chim. 1910, [4], **7.** 940. — 2) Fujitani, Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 1909, **61**, 47. — 3) Lauber, nach Reichardt, Üb. d. chem. Bestandteile der Chinarinden, S. 42. — 4) Reichardt, l. c., S. 108. — 5) Reichel, Über Chinarinden, Leipzig 1856, S. 11. — 6) Kerner, nach Hesse, Ann. 1885, **228**, 288; in Ber. 1885, **18**, Ref. 447 steht irrtümlich Remer statt Kerner. — 7) Helms, Arch. d. Pharm. 1883, **221**, 279. — 8) Liebermann, Ber. 1884, **17**, 871; 1885, **18**, 1803. — 9) Dimorphismus ist auch beim Gallencholesterin und anderen Cholesterinen beobachtet. — 10) Hesse, Ann. 1884, **228**, 288.

Der Petrolätherauszug aus den Cinchonarinden war in siedendem Alkohol bis auf geringe Spuren eines grünlichgelben, harzartigen Körpers löslich; beim Erkalten der Lösung schied sich eine flockige Substanz aus, die nicht untersucht wurde. Als die Lösung nach dem Filtrieren bei 40°—60° eingeengt wurde, traten zuerst Harze(?) und dann große, nadelförmige Kristalle auf. Diese, die aus der Rinde von *Cinchona Calisaya* var. *Ledgeriana* in einer Ausbeute von 0,03 % erhalten wurden, gingen beim Umkristallisieren aus Spiritus in dünne, langgestreckte Blättchen über und bestanden aus einem neuen Phytosterol Cinchol: $C_{20}H_{34}O + H_2O$, das im Exsikkator oder bei 100° sein Kristallwasser verliert und dann bei 139° schmilzt.

Der Alkohol ist in Wasser unlöslich, leicht in Äther, Chloroform oder heißem Alkohol, schwerer in Petroläther löslich und zeigt in Chloroformlösung $[\alpha]_D = -34{,}3°$. Das Acetat, Schmp. 124°, kristallisiert aus Eisessig in Nadeln, die in Berührung mit Alkohol in Blättchen übergehen (Acetat aus geschmolzenem Cinchol kristallisiert direkt in Blättchen) und in Chloroformlösung $[\alpha]_D = -41{,}7°$ besaßen. Das mikrokristallinische Propionat schmolz bei 110°. Hesse konnte Cinchol, das nur aus Cinchonarinden erhalten wurde, in den von Kerner dargestellten Originalpräparaten von Cinchoretin in beträchtlichen Mengen nachweisen und nimmt an, daß auch Helms Cinchoretin nur ein unreines Cinchol gewesen ist. Ebenso ist nach Hesses[1]) Ansicht das Cholestol Liebermanns mit dem Cinchol identisch.

Außer Cinchol konnte Hesse in der Rinde von *Cinchona officinalis* und *Cinchona Calisaya* var. *Schukrafft* geringe Mengen vom isomeren Cupreol (s. S. 487) und im Wachse der Ledgerianarinde Spuren eines dritten Isomeren, Quebrachol (s. S. 531) nachweisen.

Leider hat weder Liebermann noch Hesse die in Alkohol schwerlöslichen, von Hesse als Harze angesprochenen Anteile des Petrolätherextrakts untersucht, die wohl mit dem von Helms erhaltenen, amorphen Körper identisch sein werden. Jedenfalls liegen hier keine Harze, sondern Cholesterinester, also Wachsarten vor.

56. Citrulluswachs.

Power und Chs. Wson. Moore[2]) haben nach Entfernen der Samen die Koloquinte, die getrocknete Frucht von *Citrullus Colocynthis*, mit Alkohol extrahiert und etwas ätherisches Öl aus dem Extrakt durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der Destillationsrückstand bestand aus einer wässerigen Flüssigkeit und einem braunen Harz. Beim Entfernen des suspendierten Harzes durch Schütteln mit Äther fiel aus der wässrigen Lösung ein vorher wohl kolloidal gelöster Körper, Citrullol, aus. Die Verfasser nahmen erst an, daß es sich um ein Phytosteringlykol handelte, in neuester Zeit haben jedoch Power und Salway[3]) gezeigt, daß hier ein Phytosteringlukosid $C_{36}H_{60}O_6$ (Tafeln aus Pyridin, Schmp. 285°—290°, fast unlöslich in den gewöhnlichen Solventien) vorlag. Dieses gibt beim Acetylieren ein Tetraacetat, Nadeln aus Acetanhydrid, Schmp. 167°.

Elaterin abspaltende Glukoside wurden entgegen den Angaben anderer Autoren nicht gefunden, wohl aber konnten aus dem Harz durch Umlösen in Alkohol geringe Mengen α-Elaterin (hexagonale Prismen aus Alkohol, Schmp. 232° unter Zersetzung, $[\alpha]_D = -68{,}9°$) gewonnen werden.

Das Harz enthielt weiter Hentriakontan $C_{31}H_{64}$, Schmp. 68°, farblose Blättchen, Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ (farblose Blättchen mit $1 H_2O$ aus Essigester + verdünn-

1) Hesse, Ann. 1885, **234**, 253. — 2) Power u. Moore, Journ. chem. soc. 1910 **97**, 99. — 3) Power u. Salway, ebenda, 1913, **103**, 399.

tem Alkohol, Schmp. 160°—162°, optisch inaktiv! Acetat, Schmp. 175°—177°, Tafeln aus Acetanhydrid) und schließlich Fett.

Die Samen enthalten größere Mengen Fett, aus dessen Unverseifbarem ein Phytosterin $C_{20}H_{34}O$ (farblose Tafeln aus Essigester + verdünntem Alkohol, Schmp. 158°—160°, $[\alpha]_D = +8{,}1°$, gab ein Acetat in Tafeln aus Acetanhydrid, Schmp. 167°—170°) isoliert wurde.

Das Citrullol gibt beim Kochen der Amylalkohollösung mit Salzsäure α-Glukose und ein Phytosterin, Schmp. 145°—149° (Stigmasterin?)

57. Clematiswachs.

Das alkoholische Extrakt aus den blühenden Zweigen der gewöhnlichen Waldrebe *Clematis vitalba* L. ergab nach Tutin und Clewer[1]) ein dunkelgrünes „Harz". Beim Behandeln des Petrolätherextraktes aus dem Harz mit Äther blieb ein Phytosterolin, wahrscheinlich Stigmasteringlukosid oder ein Isomeres zurück; nach Umkristallisieren aus Alkohol schmolz es bei 295° und gab ein Acetat $C_{36}H_{56}O_6(C_2H_3O)_4$ in farblosen Blättchen, Schmp. 149°. Aus der warmen, ätherischen Lösung des Harzes schieden sich beim Erkalten Melissinsäure und Myricylalkohol ab. Das Ätherlösliche gab nach Verseifen als Unverseifbares Cerylalkohol, Hentriakontan und eine kleine Menge eines Gemisches von Sitosterin und Stigmasterin. Von Säuren wurden Palmitin-, Stearin-, Cerotin-, Linolsäure und eine Säure $C_{22}H_{44}O_2$, Kristalle aus Essigester, Schmp. 69,5°, isoliert. Die letztere Säure gibt einen Methylester in Blättchen (aus Essigester), Schmp. 51°, und ist wahrscheinlich ein Isomeres der Behensäure.

58. Cocawachs.

Das Blätterwachs des Cocabaums (*Erythroxylon Coca*) wurde wohl zuerst von Niemann[2]) untersucht, der das Wachs aus den mit Wasser ausgelaugten Blättern durch Behandeln mit Alkohol gewann. Es kristallisierte beim Erkalten der Lösung in weißen Körnern aus, Schmp. 70°, war in siedendem Alkohol schwer, in Äther leicht löslich und wurde weder von wässrigen Alkalien noch von Säuren angegriffen. Niemann gab die Zusammensetzung der Formel $C_{33}H_{66}O_2$ entsprechend an, den Eigenschaften seines Präparats nach wird es wahrscheinlich ein unreines Cerin gewesen sein.

Hesse[3]) kam zu wesentlich anderen Resultaten. Aus dem Wachs der Trujillacoca wurde neben geringen Mengen β-Cerotinon ($C_{26}H_{53}\cdot CO\cdot C_{26}H_{53}$, weiße Blättchen, Schmp. 66°) das β-Amyrinpalmitat vom Schmp. 75° gewonnen.

Das Wachs der breitblättrigen Coca aus Peru und Bolivien ergab neben dem β-Amyrinpalmitat etwas größere Mengen β-Cerotinon.

Aus dem Wachs der Javacoca wurden ebenfalls β-Cerotinon und β-Amyrinpalmitat gewonnen wurden, außerdem aber noch Ester der Myristinsäure und einer Oxycerotinsäure (nach alter Schreibweise $C_{27}H_{54}O_3$) vom Schmp. 82°, schließlich auch ein aromatischer Alkohol Cerin $C_{17}H_{28}O$, Schmp. 100° gefunden, der in siedendem Alkohol sehr schwer löslich war. Leider gibt Hesse nicht an, ob der Alkohol Cholesterinreaktionen gab, aber auch so ist dies Cerin durch seinen Schmp. von dem aus Korksubstanz gewonnenen Cholesterin-Cerin, Schmp. 249° (vgl. S. 507) scharf unterschieden.

---

1) Tutin u. Clewer, Journ. chem. soc. 1914, **105**, 1845. — 2) Niemann, Viertelj. f. prakt. Chem. **9**, 489. — 3) Hesse, Ann. 1892, **271**, 222.

59. Convolvulaceenwachse.

Th. Peckolt[1]) fand bei seinen Untersuchungen von brasilianischen Drogen in

Tabelle 73.

	Wachs %	Harz %	Harzsäuren %
Operculus Convolvulus Mansa, frischen Knollen	0,33	1,95	—
Cuscuta trochostyla Engelm., frischer Pflanze	0,08	0,15	1,87
Ipomoea Bona nox L., (*Calonyction speciosum* Chois.) frischer Pflanze	—	1,25	0,02
derselben, frischen Blättern		—	1,25
„ Wurzelrinde	0,60	1,57	0,48
Ipomoea fistulosa Mart., Stamm	—	0,37	0,28
„ „ „ frischen Blättern		0,24	0,83
„ „ „ frischen Wurzeln		1,08	0,66

Ipomoea purpurea Roth (*I. congesta* R. Br., *Convolvulus purpurea* L. *Pharbitis hispida* Choisy) wird in Südafrika unter dem Namen i-Jalapa als Ersatz für echte Jalape benutzt. Power und Rogerson[2]) erhielten aus dem oberirdischen Stengel durch Extraktion mit Alkohol und Abtreiben des ätherischen Öls mit Wasserdampf 4,8 % einer anfangs weichen, beim Liegen allmählich hart und pulverisierbar werdenden Harzmasse. Daraus wurde durch Extraktion mit Petroläther 8 % (= 0,38 % vom Ausgangsmaterial) weiches Wachs erhalten.

Durch Verseifen usw. wurden daraus Ameisensäure, Buttersäure, höhere flüchtige Fettsäuren, Stearinsäure und Spuren einer Ölsäure, vielleicht auch etwas Palmitinsäure isoliert. Als Alkohol wurde ein anscheinend mit Sitosterin identisches Phytosterol $C_{27}H_{46}O + H_2O$, Schmp. 132°—133° gefunden, dessen Lösungen optisch aktiv waren: $[\alpha]_D = -32,1°$ (c = 0,2336 g wasserfreie Substanz in 25 ccm Chloroform). Endlich wurde noch ein Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Pentatriakontan gefunden.

Aus dem Alkoholextrakt wurden eine neue Dioxysäure: Ipurolsäure $C_{13}H_{25}(OH)_2 \cdot COOH$, seidenartige Nadeln, Schmp. 100—101°, eine Hydroxylaurinsäure, Schmp. 69°—70°, sowie d-Methyläthylessigsäure gewonnen. Das Essigätherextrakt (23,8 % vom Harz) enthielt dieselben Bestandteile wie das Petrolätherextrakt, außerdem aber einen neuen Körper Ipuranol, den die Verfasser als Glykol betrachteten. Die Untersuchungen von Power und Salway[3]) haben jetzt aber ergeben, daß dieser Körper, der später aus vielen anderen Pflanzen gewonnen werden konnte, den ersten Repräsentanten einer neuartigen Klasse Phytosterinester darstellt; er ist ein Sitosteringlukosid, $C_{33}H_{56}O$, Schmp. 285°—290°, das beim zweistündigen Kochen der Amylalkohollösung mit alkoholischer Salzsäure in Sitosterin ($C_{27}H_{46}O$, Blättchen aus Alkohol + Essigester, Schmp. 136°, $[\alpha]_D = -35,2°$) und d-Glukose gespalten wird. Ipuranol gibt ein Tetrabenzoat $C_{33}H_{52}O_6 \cdot (COC_6H_5)_4$ und ein Tetraacetat $C_{33}H_{52}O_6 \cdot (COCH_3)_4$, durchsichtige Blättchen, Schmp. 160°. Die abführende Wirkung der Droge scheint durch das Ipuranol bedingt zu sein.

1) Pekolt, Ber. pharm. Ges. 1910, **20**, 481. — 2) Power u. Rogerson, Amer. Journ. Pharm. 1908, **80**, 251. — 3) Power u. Salway, Journ. chem. soc. 1913, **103**. 399.

Jalapenharz.

Bei der Untersuchung des echten Jalapenharzes (Convolvulin von W. Mayer, Rhodeoretin von Kayser, Jalapurgin von Maisch und Flückiger[1])) aus den offizinellen Tubera Jalape von *Ipomoea Purga* Hayne fanden Power und Rogerson[2]) freie Stearin- und Palmitinsäure, veresterte Fettsäuren, ein Phytosterin, Schmp. 134⁰—135⁰, $[\alpha]_D = -32{,}4^0$, Cetylalkohol, eine phytosterinähnliche Verbindung $C_{18}H_{36}O$, Schmp. 56⁰—57⁰, Convolvulinolsäure $C_{15}H_{30}O_3$ und eine dieser homologe Säure, Ipurolsäure (siehe oben!) und statt Ipuranol Ipurganol, ebenfalls ein Phytosteringlukosid, farblose Nadeln, Schmp. 222⁰—225⁰, $[\alpha]_D = -44{,}9^0$ in Pyridin, gab ein Tetraacetat, Schmp. 166⁰—167⁰, $[\alpha]_D = -36^0$ in Pyridin.

Dagegen konnten Power und Rogerson[3]) aus dem Harz der Knollen von *Ipomoea Horsfalliae* Hook., obgleich es stark linksdrehend war ($[\alpha]_D = -28{,}4^0$), nur ein Phytosterin, Schmp. 132⁰—133⁰, eine ölige und eine feste Säure, Schmp. 56⁰—58⁰, isolieren.

Die Untersuchung des Jalapins, also des Harzes aus den Wurzelknollen von *Ipomoea orizabensis* Ledanois durch Power und Rogerson[3]) ergab, daß dieses ebensowenig wie die vorhergehenden Jalapine ein einheitlicher Stoff sei. Es wurde daraus isoliert: Rohrzucker, d-Glukose und eine Methylpentose, die beiden letzteren ursprünglich als Glukoside vorhanden, weiter Scopoletin, 3,4-Dioxyzimtsäure, d-α-Methylbuttersäure, Tiglinsäure, Jalapinolsäure $C_2H_5 . CH(CH_3) . CH_2 . CH(OH) . (CH_2)_9 . COOH$, Schmp. 67⁰—68⁰, $[\alpha]_D = +0{,}70^0$, Hentriakontan $C_{31}H_{64}$, Schmp. 66⁰—68⁰, ein Phytosterin (Verosterin?) $C_{27}H_{46}O + H_2O$, Blättchen aus Essigester + verdünntem Alkohol, Schmp. 135⁰—136⁰, $[\alpha]_D = -33{,}6^0$ (0,1934 g wasserfrei in 20 ccm Chloroformlösung), endlich Cetylalkohol (Blättchen, Schmp. 50⁰—51⁰), freie und veresterte Fettsäuren (Öl-, Linol-, Palmitin- und Stearinsäure) sowie Ipuranol, Schmp. 285⁰—290⁰.

Scammonium.

Das Harz aus der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* L. ist nach Power und Rogerson[3]) nicht völlig identisch mit der Droge Scammonium. Das sog. Scammonin ist, wie alle diese Harze, ein Gemisch, das im wesentlichen aus Glukosiden und Methylpentosiden der Jalapinolsäure und ihres Methylesters (Schmp. 47⁰—49⁰, Sdp_{20} 220⁰) besteht, doch scheint hier die Methylpentose im Gegensatz zu dem vorhergehenden Harz Rhamnose zu sein. Weiter wurden ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O + H_2O$ (Blättchen aus Essigester + verdünntem Alkohol, Schmp. 135⁰—136⁰, $[\alpha]_D = -30{,}1^0$ für 0,5146 g wasserfrei in 20 ccm Chloroformlösung, gibt ein Acetat, Nadeln aus Essigester, Schmp. 122⁰—123⁰), ferner Ipuranol, d-α-Methylbuttersäure, Tiglinsäure, 3,4-Dioxyzimtsäure, Rohrzucker und Scopoletin gefunden.

59. Crocuswachs.

Nach einer Arbeit von Hilger und O. Schüler[4]) über die Bestandteile des Safrans (bekanntlich die getrockneten Narben der Blüten von *Crocus*

1) Literatur der älteren Forschung, vgl. Tschirch, Die Harze usw., 2. Aufl., S. 886. — 2) Power u. Rogerson, Pharm. Journ. 1909, [4], **29**, 7. — 3) Power u. Rogerson, Amer. Journ. Pharm. 1908, **80**, 251; ebenda 1910, **82**, 355. — 4) Hilger u. Schüler, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1899, S. 796.

sativus) ist das, was man früher als ein Glykosid des Safrans angesehen hat nur ein unreines Cerotin, das im wesentlichen aus einem Gemenge von Palmitin- und Stearinsäurephytosterylestern bestehen soll; außerdem enthält es noch einen Kohlenwasserstoff.

Irrtümlicherweise wird dieses Estergemisch, das in reinem Zustande vollkommen farblos ist, als „der eigentliche Farbstoff", der tatsächlich gefärbte Kohlenwasserstoff aber als nebensächlicher Bestandteil betrachtet. Dies beruht jedenfalls teils auf dem Irrtum Husemanns, daß das farblose Hydrocarotin (Phytosteringemisch) ein Oxydationsprodukt des Möhrenfarbstoffs Carotin oder richtiger Caroten $C_{40}H_{56}$ sei, teils auf einem Druckfehler oder einer Verwechslung des Graswachses Cerotin mit Carotin, die auch in Hager-Fischer-Hartwich, Handb. d. pharmazeut. Praxis Erg.-Bd. S. 243 zu finden ist (s. S. 521).

60. Cucurbitawachse.

Die Samenkerne des gewöhnlichen Gartenkürbis (*Cucurbita Pepo* L.) enthalten nach Power und Salway[1])

teils ein fettes Öl, aus dessen Unverseifbarem ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O$, Schmp. 163°—165° erhalten wurde, teils ein Harz, woraus Öl-, Linol-, Stearin- und Palmitinsäure, sowie eine Oxycerotinsäure $C_{26}H_{52}O_3$, Schmp. 99° (Äthylester, Schmp. 61°), isoliert wurden. Das Phytosterin ist vielleicht dasselbe (Schmp. 160° $\alpha]_D = + 14{,}7°$), das Forti[2]) im fetten Öle der Melone (*Cucumis Melo* L.) fand.

In den Samenkernen der Wassermelone (*Cucurbita Citrullus* L. konnten dieselben Verfasser[3]) neben dem fetten Öle mit dem Phytosterin $C_{20}H_{34}O$, Schmp. 163°—164°, in dem Harz einen neuen Körper Cucurbitol isolieren, dem sie die Formel $C_{24}H_{40}O_4$ gaben. Spätere Versuche[4]) haben dann gezeigt, daß auch in dem Cucurbitol ein Phytosteringlukosid, Schmp. 260° (Zersetzung), vorliegt, das ein Tetraacetat, Schmp. 150°, gibt

61. Cupreawachs.

Auch das Wachs der von verschiedenen *Cuprea*-Arten stammenden falschen Chinarinde wurde von Hesse[5]) untersucht. Während die echten Chinarinden ein bis auf Spuren einer harzigen Masse in heißem Alkohol lösliches Petrolätherextrakt gaben, blieb beim Lösen des Extrakts aus Cuprearinden außerdem etwas Kautschuk ungelöst zurück. Auch beim Cupreawachs wurde leider das eigentliche, aus der Alkohollösung beim Erkalten ausfallende Wachs nicht untersucht, sondern nur die leichter löslichen, alkoholischen Anteile. Fand Hesse in den Cinchonarinden drei Alkohole, so war in den Cuprearinden nur Cupreol, ein neues Cholesterol $C_{20}H_{34}O + H_2O$ zu 0,002—0,005 % nachweisbar, das auch in einigen Cinchonarinden gefunden wurde, während das Cinchol nur in Cinchonarinden vorkam. Es kristallisiert aus Alkohol oder Eisessig in atlasglänzenden, bald verwitternden Blättchen, Schmp. 140°, die sich leicht in Äther, Chloroform oder heißem Alkohol, schwieriger in Petroläther und gar nicht in Wasser lösten. In Chloroformlösung wurde $[\alpha]_D = -37{,}5°$ gefunden. Cupreol ist im indifferenten Gasstrom anscheinend unzersetzt flüchtig, gibt mit Acetanhydrid bei 80° ein Acetat (Blättchen, Schmp. 126°); das Propionat, Schmp. 111°, kristallisiert ebenfalls in Blättchen.

---

1) Power u. Salway, Journ. amer. chem. soc. 1910, **32**, 346. — 2) Forti, Staz. sperim. agrar. ital. 1890, **18**, H. 5. — 3) Power u. Salway, Journ. amer. chem. soc. 1910, **32**, 360. — 4) Dieselben, Journ. chem. soc. 1913, **103**, 399. — 5) Hesse, Ann. 1885, **228**, 288, vgl. S. 482.

62. Dicomawachs.

Die Composite *Dicoma anomala* aus Südafrika (Main, Tembuland, Natal) wird von den Kaffern in-nyongwane genannt und als Heilmittel gegen Kolik gebraucht. Tutin und Naunton[1]) haben das lufttrockne Kraut untersucht und erhielten daraus durch Alkoholextraktion 4,3 % einer wachsartigen Substanz. Daraus konnten sie isolieren: Melissinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Cerotinsäure und eine ungesättigte Säure $C_{16}H_{30}O_2$ mit einer Doppelbindung. Aus dem Unverseifbaren wurde erhalten: Myricylalkohol, Hentriakontan $C_{31}H_{64}$, ein Phytosterin $C_{28}H_{46}O$ (farblose Blättchen aus verdünntem Alkohol und Essigester, Schmp. 159°, gibt ein Acetat, Schmp. 133°), Phytosterolin, Schmp. 260°—270° unter Zersetzung (Acetat: farblose Blättchen aus Alkohol und Essigester, Schmp. 150°), und ein Glukosid, das bei der Hydrolyse ein braunes Harz und Dextrose ergab.

63. Dipterocarpuswachs.

Minjak-Lagam wird in Niederländisch-Indien ein aus *Dipterocarpus Hasseltii* Blume oder *D. trinervis* Blume gewonnener, flüssiger bis halbfester Balsam genannt. Als van Itallie[2]) den Balsam mit Petroläther extrahiert und dann mit Alkohol gekocht hatte, schied sich beim Erkalten der Alkohollösung ein neues Phytosterol, Dipterocarpol $C_{27}H_{46}O_2$, aus. Dieses bildet farblose Kristalle, Schmp. 134°—135°, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, aber leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. $[\alpha]_D = +64,6°$ (1,199 g in 50 ccm Chloroform). Es gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 160° ein Anhydrid $C_{27}H_{44}O$ statt Acetat: farblose Kristalle aus Alkohol, Schmp. 69°—70°, die wie das Dipterocarpol selbst die gewöhnlichen Phytosterinreaktionen geben. Auch Phenylisocyanat gibt nur das Anhydrid. Oxydation des Alkohols mit Chromsäure in Benzol gab ein Dipterocarpon $C_{27}H_{44}O_3$, farblose, rhombische Kristalle aus heißem Alkohol, Schmp. 181°—184°, die in kaltem Alkohol wenig, in Benzol und warmem Alkohol leicht löslich sind und $[\alpha]_D = +71,03°$ (1,003 g in 50 ccm Chloroform) besitzen. Das Keton gibt ein Oxim $C_{27}H_{45}O_3N$, farblose, mikroskopische Kristalle aus Essigsäure, Schmp. 249°—250°. JCl gibt mit Dipterocarpol unter Substitution und Addition eine Verbindung mit drei Atomen Jod. Diese Angaben widersprechen einander offenbar auf das allerschärfste weshalb eine Nachprüfung dringend geboten erscheint.

64. Eriodictyonwachs.

Aus den getrockneten Blättern von *Eriodictyon californicum* erhielten Power und Tutin[3]) ein Harz. Aus dem Petrolätherextrakt des Harzes konnten sie Ameisensäure, Buttersäure und Cerotinsäure, weiter Pentatriakontan $C_{35}H_{72}$ (Tafeln, Schmp. 74,5°—75°), Triakontan(?) $C_{30}H_{62}$ (Tafeln, Schmp. 62°) und geringe Mengen eines Phytosterins, Schmp. 136°—137°, isolieren.

65. Erlenwachs.

Hans und Astrid Euler[4]) haben den firnisartigen Überzug auf den Blättern der klebrigen Erle (*Alnus glutinosa* L.) eingehend untersucht.

---

1) Tutin u. Naunton, Pharm. Journ. 1913 (4), **36**, 694. — 2) van Itallie, Pharm. Weekbl. 1912, **49**, 314. — 3) Power u. Tutin, Chem. Centralbl. 1907, **78**, II 916. — 4) H. u. A. Euler, Ber. 1907, **40**, 4760.

10 kg im September gesammelte, frische Blätter geben beim Abspülen mit einem lauwarmen Benzoltoluolgemisch 40 g hartes, dunkelgrünlichgraues Wachs, das fast gar keine mit Wasserdampf flüchtige Stoffe enthielt und sich sehr leicht in wenig siedendem Benzol löste.

Das Wachs enthält Spuren eines gesättigten, also wahrscheinlich zyklischen Alkohols Glutanol $C_{28}H_{52}O_4$, Schmp. 76°, weiter einen zweiten Alkohol Glutinol $C_{28}H_{56}O_2$, Schmp. 70°—71°, ebenfalls gesättigt, also zyklisch; der erstere war unlöslich in Äther, der zweite dagegen in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Etwa ein Drittel des Wachses bestand aus amorpher, in Petroläther unlöslicher Glutinsäure $C_{28}H_{44}O_7$, die nach dem Jodabsorptionsvermögen nur eine Äthylenbindung enthalten kann, also zyklisch gebaut sein muß. Die Hauptmasse des Wachses bestand aus Glutinolsäure ($C_{28}H_{48}O_5$), die ebenfalls amorph und nach der Jodzahl einfach ungesättigt, also zyklisch sein muß; sie kommt teils frei, teils als Glutinolsäureglutinylester vor. Die Formeln der Säuren stimmen schlecht zu ihrer, mit titriertem Barytwasser bestimmten Sättigungskapazität, die bei der Glutinsäure einem Molekulargewicht von 667, bei der Glutinolsäure 1150 entspricht. Die Säuren gaben intensive Cholesterinreaktion, die Alkohole dagegen nicht. Es will scheinen, als ob sich die Glutinsäure vom Glutanol, die Glutinolsäure vom Glutinol ableiten lassen; die Säuren unterscheiden sich im Bau von den Alkoholen nur durch eine Äthylenbindung.

Wie die Verfasser selbst betonen, stand ihnen zu wenig Material zur Verfügung, als daß sie die Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile mit Sicherheit hätten bestimmen können. So viel steht jedoch fest, daß man in diesem Cuticularsekret der klebrigen Erle ein Produkt hat, das durch niedrigen Schmp., Alkohol- und Estergehalt als Wachs, durch seinen Gehalt an Cholesterinsäuren aber als Harz charakterisiert ist, ohne daß eine sichere Klassifikation möglich wäre.

66. Euphorbiaceenwachse.

Die Mitglieder dieser großen Familie zeichnen sich bekanntlich alle durch ihren Reichtum an Milchsaft aus. Je nach dem Hauptbestandteil des Milchsaftes können wir die Euphorbiaceen in drei Klassen einteilen: 1. solche, in denen Kautschuk der vorherrschende Bestandteil ist, 2. solche, deren Milchsaft hauptsächlich „Harz" enthält, und 3. solche, die Euphorbon enthalten. Wiesner[1]) betrachtet diese chemischen Unterschiede geradezu als Gattungsmerkmale. Während aber das Vorkommen von Euphorbon streng begrenzt ist, enthalten wohl alle Milchsäfte der ersten wie der dritten Klasse auch etwas „Harz" und die der zweiten und dritten häufig etwas Kautschuk oder Guttapercha.

Als Kautschuklieferanten kommen aus dieser Familie hauptsächlich in Frage: *Hevea brasiliensis* Müll.-Arg. (*H. Sieberi* Warb., Parakautschuk), *H. Spruceana* Müll.-Arg., *H. guyanensis* Aubb. (*Siphonia elastica* Pers.), *H. discolor, Manihot Glazovii* Müll.-Arg. (Manicoba- oder Cearakautschuk), *Sapium biglandulosum, S. tolimense* G. L. (beide: Columbian virgin rubber), *Euphorbia rhipsaloides* Welw. South Angola rubber), *E. Pirahazo, E. Intizy* (beide: Pirahazokautschuk, Madagaskar), *E. elastica* Altamir. et Rose (Palo amarillo rubber).

Euphorbonlieferanten sind besonders *Euphorbia resinifera* (off.: Euphorbium der Mittelmeerländer), *E. Cattimandoo* W. Elliot (Ostindien), *E. eremocorpus* (*E. eremophila* A. Cunn, Kalifornien), *E. geniculata* Orteg (Südamerika), *E. Lathyris* L. (Südeuropa), *E. Tirucalli* L. (Ostafrika, Indien), *E. Candelabro* und *Phyllanthus Niuri* L. Henke[2]) fand Euphorbon im Milchsaft von 21 Euphorbiaarten.

Bei der Koagulation des Milchsaftes geht auch das „Harz" in das Produkt über, wobei die Qualität des Kautschuks und sein Harzgehalt ziemlich parallel gehen[3]):

---

1) Wiesner, Sitz.-Ber. Wien. Akad., mathem.-naturw. Kl., Abt. I, 1912, **121**, 79. — 2) Henke, Arch. d. Pharm. **24**, 229. — 3) Nach Tschirch, Die Harze, etc., 2. Aufl., S. 1025.

Tabelle 74.

Kautschuksorte	Gehalt an Harz nach			Kautschuksorte	Gehalt an Harz nach		
	Ferry %	Weber %	Henriques %		Ferry %	Weber %	Henriques %
Para . . .	1,2	1,3	1,3	Borneo . . .	7,9	11,7	10,0
Ceara . . .	1,3	2,1	2,1	Assam . . .	9,3	11,3	11,3
Columbia . .	2,5	3,8	5,0	Mangabeira .	10,5	13,1	5,8
Mozambique .	3,0	3,2	3,8	Africa Balls I	18,5	22,8	—
Rio Janeiro .	5,8	5,2	2,5	„ „ II	22,8	26,1	—
Madagaskar .	6,1	8,2	7,1	Afrikanflocke	41,2	63,9	—
Sierra Leone .	7,4	9,7	5,8				

Axelrod[1]) fand in

	Harz %		Harz %		Harz %
Para fine hard cure .	3,4	Peruvian Balls Iª Iª .	5,9	Manoh twists . . .	10,6
Bolivian Para . . .	3,1	Manoh twists . . .	6,5	Kamerun Bälle . .	12,6
Peruvian Balls . . .	3,6	Kongo Balls	6,8	Ober-Kongo . . .	22,2
Sierra Leone	5,1	Ceylon Para sheets .	8,6	Blue Cakes	26,9
Ober-Kongo Streifen .	5,2	Borneo I	10,8	Kamerun dosters . .	27,5

Cearakautschuk aus Nyassaland[2]) enthielt dagegen 6,7% Harz; Altamirano[3]) fand im Milchsaft von *Euphorbia elastica* 40% Harz neben nur 18—20% Kautschuk, Marckwald[4]) im Gummi von *Atractylis gummifera* 51,52% Harz und nur 36,16% Kautschuk, Hillen[5]) fand in 9 Sorten Handelskautschuk 2,1—79,8% „Harz", und W. Lenz[6]) endlich in dem Überzug der Stengel von *Euphorbia gregaria* Marloth „Harz" (2,44% vom Gewicht der Stengel), aber keinen Kautschuk.

Peckolt[7]) hat bei einer Anzahl brasilianischer Euphorbiaceen den Gehalt an Wachs, Harz und Kautschuk bestimmt.

F. W. Hinrichsen hat zusammen mit J. Marcusson[8]) und E. Kindscher[9]) die Harze der Kautschukarten analytisch studiert. Zunächst wurde gefunden, daß die optische Aktivität dieser Harze große Schwankungen aufweist. Harze aus Para-, Ceylon- und Mattogrossokautschuk sowie Caucho Balls waren optisch inaktiv, während bei Aruvimi, Balata, Cameta, Cameta Negroheads, Dead Borneo, Gambia, Guayule, Java, Kassai, Kicksia, Kongo, Loanda, Madagaskar, Manaos, Manaos Negroheads, Manicoba, Manicoba Negroheads, Massai, Massai Niggers, Padang, Peru, Peruvian balls, Pontianac, Thimbles die Harze alle optisch aktiv waren: $[\alpha]_D = + 12,5^0$ bis 60^0. Hierdurch ist ein Mittel gegeben, auch kleine Zusätze zu Parakautschuk mit Sicherheit nachzuweisen. Vaubel und Diller[10]) fanden in 4 Sorten Handelsware 60,2—69,6 %.

Weiter versuchten Marcusson und seine Mitarbeiter durch halbstündiges Kochen mit n/2 alkoholischer Kalilauge das Unverseifbare zu bestimmen. Dead Borneo war vollkommen unverseifbar, Kassai enthielt 92,6 % Unverseifbares, Padang 90,2 %, Guayule 78,2 %, Kicksia 74,0 %, Kongo 56,6 %,

1) Nach Tschirch, Die Harze usw., 2. Aufl., S. 1025. — 2) Gummi-Ztg. 1911, **25**, 16. — 3) Altamirano, El Palo amarillo, como produktor de caucho, Mexico 1905. — 4) Marckwald, Boll. R. Orto botan. di Palermo 1910, **1**, 136. — 5) Hillen, Arch. d. Pharm. 1913, **251**, 94; Über Kautschuk- und Guttapercha-Harze, Bern 1913, 47. — 6) Lenz, Arbb. a. d. Pharm. Inst. Berlin 1913, **9**, 228. — 7) Peckolt, Pharm. Rundschau 1886, 1887; Ber. pharm. Ges. 1905, **15**, 183, 225; 1906, **16**, 22, 176, 231. — 8) Hinrichsen u. Marcusson, Ztschr. f. angew. Chem. 1910, **23**, 49; 1911, **24**, 725. — 9) Hinrichsen u. Kindscher, Chem.-Ztg. 1910, **34**, 230. — 10) Vaubel u. Diller Farben-Ztg. 1912, **17**, 2109.

Ceylon 20,8 %, Para 15 % und Guttapercha 83,6 %. Die Harze, die eine größere optische Aktivität zeigen, enthalten auch stets viel (über 50 %) Unverseifbares. Im allgemeinen kann man sagen, daß das Unverseifbare stärker optisch aktiv als das Harz ist; so steigt [α] beim Verseifen bei

Equateur	von	+ 7,1°	im	Harz	zu	43,1°	im Unverseifbaren,
Sudan shets	„	+ 17,1°	„	„	„	32,0°	„ „
Guayule	„	+ 7,1°	„	„	„	16,1°	„ „
Guayule; zweite Probe	„	+ 12,5°	„	„	„	27,9°	„ „

Die alkalilöslichen Anteile besitzen keine oder nur geringe optische Aktivität, und die nach Extraktion mit Aceton und einmonatigem Einwirken von Licht und Luft in dem erschöpften Kicksiakautschuk durch Oxydation der Kautschukgutta neu entstandenen, acetonlöslichen Körper waren wie das Ausgangsmaterial optisch inaktiv. Die optische Aktivität ist demnach auf den Gehalt an Cholesterinstoffen zurückzuführen. Die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten auch noch für die vulkanisierte Ware.

Auch das Jodabsorptionsvermögen der Harze haben die genannten Verfasser untersucht, jedoch ohne Gesetzmäßigkeiten auffinden zu können. Die Jodzahl war bei Dead Borneo 30,6, Para 118,0, Padang 87,1, Kassai 107,0, Guayule 94,1. Vaubel und Diller[1]) fanden bei sieben Proben Handelsware das Bromadditionsvermögen zwischen 12,9 und 26,4 % und Jodzahlen zwischen 20,6 und 41,5.

Der Schmelzpunkt liegt nach Vaubel und Diller bei den Handelsharzen zwischen 90°—94° und 121°—125°; der Aschengehalt betrug 0,54 bis 2,16 %, die Säurezahl 3,2—13,6 und die Verseifungszahl 19,4—24,3. Für Dead Borneo hatten ja Hinrichsen und Marcusson die Verseifungszahl 0 gefunden.

Klassert[2]) hat fünf Harze aus Euphorbiaceenkautschuk untersucht, die von demselben Material herrührten und nur in verschiedener Weise gewonnen waren. Sorte I war ein Rohharz von Rohkautschukgeruch, gelblicher Farbe und opaker, muscheliger und leicht zerreiblicher Beschaffenheit. II: Dasselbe Harz nach Trocknen und Umschmelzen, es war gelbbraun, klar, durchsichtig und in der Kälte fast geruchlos. III: Soll dasselbe wie II gewesen sein, jedoch in gepulvertem Zustande. IV war ein nach besonderem Verfahren aufgehelltes, fast weißes Pulver, in der Kälte fast gar nicht, erwärmt etwas nach Kautschuk riechend. V war ein gereinigtes, flüssiges Harz und stellte eine zähe, mit mikroskopischen Kristallen durchsetzte, graubraune Salbe vor. Alle Proben waren in den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln beim Erwärmen leicht löslich und fielen beim Erkalten wieder aus, nur in kaltem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff waren sie leicht löslich.

Tabelle 75.

	I	II	III	IV	V
Feuchtigkeit	3,6	0,2	0,3	25,1	8,4
Asche	1,0	2,5	1,1	0,8	0,3
Schmp.	112°—118°	92°—98°	110°—118°	114°—119°	—
Säurezahl	1,3	1,2	1,3	0,9	23,8
Esterzahl	89,2	84,7	85,5	61,4	53,7
Verseifungszahl	90,5	85,9	86,8	62,3	77,5
Jodzahl	34,2	36,3	36,0	28,3	82,3

1) Vaubel u. Diller, Farben-Ztg. 1912, **17**, 2109. — 2) Klassert, Ztschr. f. angew. Chem. 1913, **26**, 471; Pharm. Zentralh. 1913, **54**, 1129.

Dekker[1]) fand im „Harz" von Congo-Kautschuk 68 % Unverseifbares, während das „Harz" aus Heveakautschuk nur wenig enthielt.

Zusammensetzung.

Über die Zusammensetzung der Euphorbiaceen„harze" wissen wir nicht viel. Als erster hat wohl C. O. Weber[2]) das Harz von dem Pontianackautschuk untersucht (siehe Apocyneenwachse), aber sowohl seine Resultate wie die von Alexander[3]) sind wertlos. Tschirch und O. Müller[4]) extrahierten Mozambique Balls (Mikindanikautschuk mit rund 27—30 % Harz) mit siedendem Aceton und behandelten die nach dem Verdunsten des Acetons zurückbleibende, zähe, gelbe Masse mit kaltem Alkohol, worin nur geringe Mengen eines kristallinischen Körpers (0,35 % des Kautschuks) unlöslich zurückblieben, den sie Danialban, Schmp. 168°—172°, nannten. Hieraus konnten sie durch Behandlung mit Alkohol bei 60° einen in Sphäriten kristallisierenden Körper α-Danialban $C_6H_{12}O$ (Ausbeute 0,09 %; Schmp. 178°, stieg beim Aufbewahren; nach einigen Wochen zersetzte sich die Substanz bei 230°, ohne vorher zu schmelzen) und kleine glänzende Blättchen von β-Danialban $C_{30}H_{48}O$ (Schmp. 149°) isolieren. Keiner von beiden Körpern ließ sich verseifen, beide gaben aber schöne Cholesterinreaktionen. Die Hauptmenge des Acetonextrakts, die „gelbe Schmiere", wurde nicht untersucht, obgleich hier jedenfalls die Wachsester vorlagen.

Cohen[5]) hat die alkohollöslichen Anteile eines Euphorbiaceenkautschuks (South-Africa rubber) untersucht. Er fand darin β-Amyrinacetat und ein Gemisch zweier Phytosterine, aber kein Lupeol. Das Phytosteringemisch gab auf die Formel $C_{30}H_{50}O + 2H_2O$ hinweisende Analysenwerte (Schmp. 110°, $[\alpha]_D = +8{,}75°$, Acetat: Schmp. 117°—122°; Benzoat, Schmp. 144°—148°). Das Benzoat ließ sich in zwei Komponenten zerlegen, wovon das eine Benzoat bei 146°—152° schmolz und ein bei 110,5°—111° schm. Phytosterin, das andere, Schmp. 159°—164°, einen Alkohol, Schmp. 115°—117,5° ergab. Aus dem Unverseifbaren des Harzes ließ sich endlich über das Benzoat ein Alkohol isolieren, der sich mit dem von Schulze aus Wollfett isolierten Isocholesterin $C_{24}H_{40}O + H_2O$ oder $C_{26}H_{44}O + H_2O$, Schmp. 141°, identisch erwies. Es kristallisiert aus verdünntem Aceton in Nadeln, besaß das $[\alpha]_D = +58{,}6°$ (c = 2,73 % in Chloroform), gab ein Acetat, Schmp. 134°—135° (Blättchen aus Äther-Alkohol) und ein Benzoat, Schmp. 193°—195° (Nadeln aus Essigester) mit dem $[\alpha]_D = 75°$ (1 g in Chloroform zu 25 ccm gelöst).

Auch im Harz von Parakautschuk konnte Cohen[6]) kein Lupeol nachweisen. Hillen[7]) fand im Harz des Lewakautschuks (*Manihot Glazovii* Müll.-Arg.) aus Deutsch-Ostafrika einen sehr wenig löslichen, grünen,

---

1) Dekker, Gummi-Ztg. 1917, **31**, 824. — 2) Weber, Gummi-Ztg. 1903, **17**, 397; Ber. 1903, **37**, 3108. — 3) Alexander, Gummi-Ztg. 1904, **18**, 867. — 4) Tschirch u. Müller, Arch. d. Pharm. 1905, **243**, 141. Es ist auf das tiefste zu bedauern, daß Tschirch und seinen Schülern bei ihren außerordentlich umfangreichen Arbeiten über die Zusammensetzung der Harze keine ordentliche Methode zur Verseifung ihrer Produkte zu Gebote stand. So stehen wir vor der traurigen Tatsache, daß dieser enorme Aufwand an Zeit und Arbeit, was die Angaben über die unverseifbaren Substanzen betrifft, schon jetzt oft nur noch kaum mehr als historisches Interesse besitzt. — 5) Cohen, Arch. d. Pharm. 1908, **246**, 515, 592. — 6) Cohen, ebenda 1908, **246**, 520. — 7) Hillen, Arch. d. Pharm. 1913, **251**, 94; Über Kautschuk- u. Guttapercha-Harze, S. 39.

amorphen Körper, ein dunkelgrünes Weichharz und ebenfalls Isocholesterin.

Bedeutsam sind die Resultate der Arbeit von Cohen und Hillen besonders insofern, als dadurch erwiesen wird, daß zwischen den Cholesterinen tierischen und den Phytosterinen pflanzlichen Ursprungs keine prinzipiellen Unterschiede bestehen. Am besten wird man in Zukunft nur noch von cholesterinartigen Körpern oder Sterinen sprechen.

Von den nur Harze führenden Euphorbiaceen haben Power und Henry Browning jun.[1]) *Euphorbia pilulifera* L. untersucht. Das einjährige Kraut ist durch die ganzen Tropen verbreitet und wird als Heilmittel gegen alle möglichen Krankheiten der Respirationsorgane benutzt. Aus dem Alkoholextrakt der lufttrockenen Droge konnten die Verfasser isolieren: ein hellgelbes ätherisches Öl, Gallussäure, Quercitin, ein Phenol $C_{28}H_{18}O_{15}$, Spuren von Zucker, Triakontan $C_{30}H_{62}$, Cerylalkohol, ein Phytosterin, Schmp. 132°—133°, ein Phytosterolin $C_{33}H_{56}O_6$ (Phytosteringlukosid, gab ein Acetat in Nädelchen, Schmp. 161°—162°; das daraus regenerierte Glukosid bildete farblose Nädelchen aus Pyridin, die bei 297° unter Zersetzung schmolzen), Jambulol $C_{16}H_3O_4(OH)_5$, Öl-, Linol-, Palmitin- und Melissinsäure. Als wichtigster Bestandteil wurde ein neuer Cholesterinalkohol Euphosterol $C_{25}H_{39}\cdot OH$ gewonnen, der offenbar mit Androsterol, Homoandrosterol, Taxasterol und Homotaxasterol einer homologen Reihe $C_nH_{2n-10}O$ angehört. Euphosterol gibt ein in farblosen Nädelchen kristallisierendes Acetat, Schmp. 295°—297°, $[\alpha]_D = +8{,}2°$, das beim Bromieren ein aus Essigester + Alkohol in Nädelchen kristallisierendes Bromacetyleuphosterol, Schmp. 183°—186°, gibt.

Zusammen mit Clewer hat Tutin[2]) eine andere hierher gehörende Pflanze *Cluytia similis* Müll.-Arg. untersucht. Die Alkoholextraktion der lufttrockenen, oberirdischen Pflanzenteile ergab ein dunkelgrünes Harz, das mit Petroläther extrahiert wurde. Beim Verdunsten dieses Extraktes, Ausziehen des Rückstandes mit Aceton und Verdünnen der Acetonlösung schied sich Cluytinsäurecluytylester aus, der durch Vakuumdestillation und Kristallisieren aus Eisessig gereinigt, die Formel $C_{28}H_{57}\cdot O_2C_{21}H_{41}$ und den Schmp. 76,5° besaß. Durch Verseifen wurde der Cluytylalkohol $C_{28}H_{58}O$ (Schmp. 82,5°, Blättchen; Acetat: Blättchen, Schmp. 64°) und die Cluytinsäure $C_{21}H_{42}O$ (? Berg), der Stearinsäure sehr ähnliche Blättchen vom Schmp. 69°, gewonnen. Aus dem in Aceton unlöslichen Petrolätherextrakt wurden nach Verseifen Stearin-, Palmitin-, Cluytin- und Cerotinsäure sowie eine kleine Menge ungesättigter Säuren isoliert, während als Unverseifbares Triakontan und Cluytiasterin $C_{27}H_{44}O + H_2O$ gefunden wurden. Das Cluytiasterin bildet farblose Blättchen aus Essigester + verdünntem Alkohol, Schmp. 159°, $[\alpha]_D = -52{,}6°$ (0,2853 g wasserfrei in Chloroform zu 20 ccm gelöst) und gab ein Acetat, Schmp. 139°, in Blättchen aus Essigester. Aus dem in Petroläther unlöslichen Harz nimmt schließlich Aceton eine neue Substanz auf, Cluytianol, die die Verfasser erst als ein Trioxydihydroanthrachinon betrachteten. Nach Power und Salway[3]) ist dieses Cluytianol $C_{33}H_{56}O_6$

1) Power u. Browning, Pharm. Journ. 1913, [4], **36**, 506. — 2) Tutin u. Clewer, Journ. chem. soc. 1912, **101**, 2221. — 3) Power u. Salway, Journ. chem. soc. 1913, **103**, 399, Power u. Browning jun., ebenda 1913, **101**, 2411.

ein Phytosterolin, also ein Glukosid, sehr ähnlich dem Ipuranol; es bildet farblose Kristalle aus Pyridin, Schmp. 297° (Zersetzung) und gibt ein Tetraacetat (Blättchen oder Nadeln aus Alkohol, Schmp. 161°, $[\alpha]_D = -20{,}2°$, und ein Tetrabenzoat (Nadeln aus Chloroform + Alkohol, Schmp. 196°) und beim Spalten neben d-Glukose ein Phytosterin, Schmp. 136°.

Verwendung.

Nach einem englischen Patent von F. Boehm Ltd. und C. A. Reihl[1]) erhitzt man das geschmolzene Harz oder dessen Lösung in trocknenden oder nichttrocknenden Ölen unter Durchleiten von Luft oder Sauerstoff auf 200°, wobei man der Lösung in Öl ein Resinat zusetzen kann. Die fertige Masse soll als Grundlage für Linoleumzement, Lacke, Ölfarben u. dgl. dienen.

Ein deutsches Patent von Emil Heuser und Gunnar Boedeker[2]) will durch Kochen einer Mischung von gepulvertem Kolophonium und Kautschukharz in einer wässrigen Lösung von kaustischen oder kohlensauren Alkalien einen Harzleim erzielen, der sich beim Verdünnen mit kaltem Wasser zu einer weißen Emulsion verteilt, die zum Leimen von Papiermasse dienen soll.

Diese beiden bekannt gewordenen Verwendungsarten gehen von der Annahme aus, daß die Kautschukharze wirkliche Harze sind. Viel aussichtsreicher wären unserer Ansicht nach Versuche zur Verwendung dieser „Harze" in derselben Weise wie die anderen Hartwachse, wie Candelillawachs, Montanwachs oder Karnauba.

Euphorbium.

Von den Harzen der dritten Euphorbiaceenklasse ist nur das offizinelle Euphorbium von *Euphorbia resinifera* eingehender untersucht worden. Tschirch und Paul[3]) geben als analytische Kennzahlen des Rohharzes an V.-Z. 110,6, S.-Z. direkt 33,6—36,4, indirekt 37,8—40,6, Methylzahl 1,68, Asche: 3,96—4,17 %. Wurde das Harz durch Ätherextraktion gereinigt, so erhielt man V.-Z. 99,12—102,2, S.-Z. direkt 38,08—40,3, indirekt 40,3—40,6. Sie erhielten aus dem so gereinigten Harze 0,7 % einer Euphorbinsäure $C_{24}H_{30}O_6$, ein weißes, in Wasser unlösliches, in organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht lösliches Pulver, Schmp. 107°—108°; S.-Z. direkt 126,3—134, indirekt 135,2; V.-Z. 204,4. Weiter erhielten sie 0,005 % eines aldehydartigen Körpers, Schmp. 126°, 2 % Resen, Schmp. 74°—76°, 85 % „α-Euphorboresen", $C_{28}H_{48}O_4$, Schmp. etwa 74°, der durch 10 %ige Kalilauge nicht verändert wurde, und Euphorbon, dessen Zusammensetzung zu $C_{30}H_{48}O$ (Mol.-Gew. gef.: 498, ber.: 424,28) gefunden wurde. Es stellt aus Aceton weiße Nadeln dar, die bei 115°—116° schmelzen und bei 11 mm Druck schon bei 40° in Nadeln sublimieren. Aus Petroläther kommen Kristalle mit Kristallpetroläther, die unscharf bei 67°—68° schmelzen. Methoxyl- oder Äthoxylgruppen waren nicht anwesend, und sowohl alkoholisches als schmelzendes Kali war ohne Einwirkung. Tschirch und Paul versuchten vergeblich das Euphorbon zu acylieren, dies gelang jedoch Emmerling[4]), der sonst die Befunde von Tschirch und Paul bestätigen konnte. Er fand

1) F. Boehm Ltd. u. C. A. Reihl, Engl. Pat. Nr. 10947 v. 8. Mai 1912. — 2) Emil Heuser u. Gunnar Boedeker, D.R.P. Nr. 283111 v. 9. Dez. 1912. — 3) Tschirch u. Paul, Arch. d. Pharm. 1905, S. 249. Daselbst auch Literatur der früheren Untersuchungen über Euphorbium und Euphorbon. — 4) Emmerling, Ber. 1908, **41**, 1373.

auch das $[\alpha]_D^{15} = +16{,}46^0$ (3,016 %ige Chloroformlösung). Euphorbonbenzoat $C_{30}H_{47}.O.COC_6H_5$, Schmp. 128⁰—130⁰, leicht verseifbar. Euphorbon-p-nitrobenzoat, Schmp. 140⁰. Bei Behandlung mit Bromdampf erhielt Emmerling ein Oktobromid $C_{30}H_{48}Br_8O$, das sich bei 135⁰ zersetzt. Auch beim Umlösen in heißem Alkohol geht Brom weg, und beim Erkalten der Lösung scheidet sich Euphorbontetrabromid $C_{30}H_{48}Br_4O$ (gelbe Schuppen, Schmp. 83⁰) aus. Im Gegensatz zu den Angaben von Ottow[1]), der aus dem Euphorbon von *Phyllanthus Niuri* L. ein Dibromid, Schmp. 81⁰, bekommen hatte, konnte Emmerling kein Dibromid erhalten. (Das α-Euphorboresen dürfte wohl ein Estergemenge sein.)

Das Candeuphorbon von Rebuffat[2]) aus *Euphorbia Candelabro* dürfte wohl nur gewöhnliches Euphorbon sein. Auch aus *Euphorbia canadensis* erhielt Emmerling leicht große Mengen Euphorbon neben Kautschuk.

Emmerling konnte durch Behandlung von Euphorbon mit starker Salpetersäure, wie Windaus[3]) aus Cholesterin, Dinitroisopropan erhalten, weshalb auch das Euphorbon die Isopropylgruppe enthalten muß. Es gibt auch die gewöhnlichen Farbenreaktionen der Sterine.

67. Elateriumwachs.

Power und Chs. W^son^. Moore[4]) haben die ganze Frucht von *Ecballium Elaterium,* der Stammpflanze der Droge „Elaterium" untersucht. Aus dem alkoholischen Extrakt wurde nach Auswaschen mit Wasser ein braunes Harz erhalten, das mit Petroläther ausgezogen wurde. Das Petrolätherextrakt gab nach der Verseifung Linol-, Linolen-, Palmitin- und Stearinsäure, Hentriakontan (Schmp. 68⁰), ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O + H_2O$ (Blättchen aus Essigester + Alkohol, Schmp. 148⁰, $[\alpha]_D = +3{,}2^0$; gaben Acetat in Nadeln, Schmp. 155⁰—157⁰) und geringe Mengen eines dem Ipuranol verwandten Körpers. Das zurückbleibende Harz enthielt α- und β-Elaterin.

68. Erythrophloeumwachs.

Power und Salway[5]) haben die giftige Rinde von *Erythrophloeum guineense* mit Alkohol ausgezogen und mit Wasserdampf destilliert. Das zurückbleibende Harz zogen sie mit Petroläther aus und verseiften die Auszüge, wobei sie Öl-, Linol-, Palmitin- und Cerotinsäure sowie ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O + H_2O$ (Blättchen aus Alkohol, Schmp. 130⁰—133⁰) erhielten. Durch Äther wurde dann aus dem zurückgebliebenen Harz sehr wenig Ipuranol neben Luteolin extrahiert.

69. Evonymuswachs.

In derselben Weise erhielt Rogerson[6]) aus der Rinde von *Evonymus atropurpureus* ein Harz, dessen Petrolätherextrakt nach Verseifen neben Öl-, Linol-, Palmitin- und Cerotinsäure gleich drei neue Cholesterinalkohole lieferte. Evonysterol: $C_{31}H_{51}O \cdot OH + 1\frac{1}{2} H_2O$, Nadeln aus Essigester + Alkohol, Schmp. 137⁰—138⁰, $[\alpha]_D = -28{,}2^0$ (0,2362 g wasserfrei in Chloro-

---

1) Ottow, Arch. d. Pharm. 1903, S. 223. — 2) Rebuffat, Chem. Centralbl. 1902, **73**, II, 1330. — 3) Windaus, Habilitationsschrift, Freiburg i/Br. 1903. — 4) Power u. Moore, Journ. chem. soc. 1909, **95**, 1985. — 5) Power u. Salway, Amer. Journ. Pharm. 1912, **84**, 337. — 6) Rogerson, Journ. chem. soc. 1912, **101**, 1040.

form zu 20 ccm gelöst), gibt ein Acetat $C_{31}H_{51}O \cdot O_2C_2H_3$ (Blättchen), Schmp. 116⁰—118⁰. Homoevonysterol: $C_{40}H_{69}O \cdot OH + 1\frac{1}{2} H_2O$, Blättchen aus Essigester + Alkohol, Schmp. 133⁰—134⁰, gab ein Acetat $C_{40}H_{69}O \cdot O_2C_2H_3$ (Blättchen), Schmp. 128⁰—130⁰. Atropurol $C_{27}H_{44}(OH)_2$, Nadeln aus Essigester + Alkohol, Schmp. 283⁰—285⁰, war optisch inaktiv und gab ein Acetat (Nadeln), Schmp. 169⁰—170⁰. Außerdem konnte etwas Citrullol, ein Phytosterolin, Schmp. 285⁰—290⁰ (vgl. S. 483), isoliert werden.

Ferencz[1]) hat im Samenöl von *Evonymus europaeus* L. 2,32 % Unverseifbares gefunden. In diesem konnte er ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O$, Schmp. 128⁰—130⁰ (Acetat: Schmp. 118⁰—119⁰, Digitonid-Gelbfärbung bei 210⁰, Schmelzen bis 230⁰), weiter eine flüssige, ungesättigte Substanz mit Phytosterinreaktion, sowie eine an der Luft eintrocknende, harzartige Substanz nachweisen.

70. Fagarawachs.

Aus der Wurzelrinde von *Fagara xanthoxyloides* Lam., einer in Togo von den Negern gebrauchten Arzneipflanze (Kelenmau), konnte Hans Prieß[2]) neben anderen Bestandteilen einen neuen Phytosterinkörper isolieren: Fagarol $C_{20}H_{18}O_6$, Schmp. 127⁰—128⁰. Das Fagarol bildet weiße, optisch zweiachsige Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Äther und Petroläther sehr wenig, in Benzol, Chloroform, CS_2 und Aceton leicht löslich sind und die Salkowski-Hessesche Reaktion mit purpurroter Farbe geben.

Östling[3]) konnte beim Untersuchen desselben Materials nach gründlicher Verseifung ein neues Phytosterin $C_{27}H_{44}O$, Schmp. 214⁰, isolieren. Die Substanz ist optisch aktiv: $[\alpha]_D = +20,41^0$ (0,343 g in 10 ccm Äther), sie gibt bei der Salkowskischen Reaktion eine gelbliche, erst in einer halben Stunde schwachrötliche Färbung, bei der Machschen und ebenso bei der Liebermannschen Reaktion rote, beständige Färbung. Sie gibt ein Dibromid $C_{27}H_{44}OBr_2$, das schon beim Umkristallisieren aus Eisessig etwas Brom verliert und bei 110⁰—115⁰ unter Zersetzung schmilzt. Das Acetat, Nadeln aus Alkohol, Schmp. 118⁰, ist in Alkohol schwerer löslich und addiert zwei Atome Brom. Das Acetatdibromid ist in Alkohol sehr wenig löslich und schmilzt gegen 200⁰ unter Zersetzung. Das Benzoat bildet dünne Platten aus Alkohol, Schmp. 265⁰—267⁰.

Das von Prieß isolierte Fagarol scheint wohl ein Gemisch verschiedener Ester von diesem Phytosterin zu sein.

71. Feigenwachse.

Auch die *Artocarpaceae*, die *Ficus*- und *Castilloa*-Arten sind milchsaftführende Pflanzen, bei denen wir, wie bei den Euphorbiaceen, Arten finden, deren Milchsaft hauptsächlich Kautschuk führt, und andere, die „Harze" im Milchsaft enthalten. Zu den ersteren gehören viele unserer Kautschuklieferanten: *Ficus Vogelii* Miq. (Abbakautschuk), *F. prolixa* (uangi, n'duru), *F. Schlechteri*, *F. obliqua*, *F. Rigo* (maki) und vor allem *F. elastica* Roxb. (India rubber, Gutta rambong, Gutta patani, Getah achin), weiter *Castilloa elastica* Cerv. (Castilloakautschuk) und *C. Ulei* Warb., zu den letzteren die australischen *Ficus rubiginosa* und *F. macrophylla* und die ostasiatische *Ficus gummiflua* s. *ceriflua*.

1) Ferencz, Pharm. Post 1916, **49**, 989, 1005. — 2) Prieß, Ber. pharm. Ges. 1911, **21**, 227. — 3) Östling, Ber. pharm. Ges. 1914, **24**, 308.

Von den Produkten der ersteren ist nur das Kautschukharz von *Ficus Vogelii* Miq. von der Elfenbein- und der Goldküste, sowie von Liberia näher untersucht worden. Spence[1]) fand darin zwei Körper, die beide etwa der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}O$ entsprachen und die er nach dem Vorgehen von Tschirch Albane nannte. Das α-Alban bildete Nadeln aus Alkohol, Schmp. 201°—205°, das β-Alban kristallisierte in Spießen, Schmp. 154°. Beide dürften wohl nur Cholesterinester sein, denn aus einem anderen, nicht näher bezeichneten *Ficus*-Kautschukharz hat A. J. Ultée[2]) α-Amyrinacetat, und aus dem Castilloakautschukharz von *Castilloa elastica* Cerv. Lupeolacetat, α- und β-Amyrinacetat sowie α-Amyrin isolieren können.

Decker[3]) fand im „Harz" des Castilloakautschuks 73 % Unverseifbares.

Australisches Feigenwachs.

Warren de la Rue und H. Müller[4]) beschreiben den eingetrockneten Milchsaft von *Ficus rubiginosa* (Neu-Südwales) als unregelmäßige, undurchsichtige Stücke von gelbroter bis weißlicher Farbe und mattem Wachsglanz, die außen hart, im Innern jedoch noch weich waren. Bei etwa 30° wurde das Produkt weich und plastisch und roch wachsartig. Es war in Wasser garnicht, aber in heißem Alkohol, Äther und Terpentinöl wenigstens zum größten Teil leicht löslich und wurde von wässrigen Alkalien nicht angegriffen. Durch Behandeln mit kaltem, dann mit heißem Alkohol wurde die Substanz in 73 % „Harz", 14 % Wachs und 13 % Kautschuk usw. zerlegt.

Zur Untersuchung wurde das Wachs aus heißem Alkohol umkristallisiert und so in cholesterinähnlichen Schuppen, aus Äther dagegen in flachen Prismen oder sechsseitigen Tafeln erhalten; Schmp. 118°—120°, Erstp. 80°. Das spröde, beim Reiben stark elektrische Wachs war in Terpentinöl, Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und heißem Alkohol leicht löslich, absorbierte reichliche Mengen Brom und Jod, und bestand aus Sycocerylacetat. Der Ester ist nur sehr schwer verseifbar. Der freie Alkohol $C_{18}H_{29}OH$, Schmp. 90°, ist wie das Acetat unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol.

Remué und Goyder[5]) fanden kurz darauf ebenfalls, daß das Wachs der Milchsäfte von *Ficus rubiginosa* und *Ficus macrophylla* (beide Proben von dem australischen Kontinent) das Acetat eines und desselben aromatischen Alkohols enthielten, sie geben aber den Schmp. des Alkohols zu 114° und die Zusammensetzung zu $C_{32}H_{53} \cdot OH$ an. Das Wachs selbst schmolz bei 120°—121° und war schwer verseifbar. Da Remué und Goyder die Untersuchung von de la Rue und Müller kannten, war ihre Arbeit vorsichtig und zuverlässig. Der wieder aus Alkohol und Säure dargestellte reine Ester lieferte beim Verseifen 92,8 % Alkohol, was ja mit der Theorie (91,53 %) genügend übereinstimmt, während sich für die de la Rue-Müllersche Formel nur 86,2 % berechneten. Auch der Schmp. deutet darauf, daß der de la Rue-Müllersche Alkohol noch sehr unrein gewesen war.

Godang oder Javawachs.

Dieses stammt von *Ficus gummiflua* (Kessel) oder *Ficus ceriflua* Jungh. (Greshoff u. Sack), aus dessen Milchsaft es sich beim Kochen ausscheidet. Das Wachsharz bildet schokoladenbraune, spröde, leicht zerreibbare Massen von schaligem Bruch und aromatischem Geschmack; größere

1) Spence, Ber. 1907, **40**, 999. — 2) Ultée, Chem. Weekbl. 1912, **9**, 773. — 3) Decker, Gummi-Ztg. 1917, **31**, 824. — 4) W. de la Rue u. H. Müller, Phil. Transact. 1860; Jahresb. d. Chem. 1861, **14**, 638. — 5) Remué u. Goyder, J. Soc. chem. Ind. 1862, **61**, 918.

Klumpen sind im Innern gelblich bis rosenrot und oft noch weich. Beim Erwärmen erweicht das Wachsharz bei etwa 45°, wird dann klebrig und läßt sich zu langen Bändern ausziehen. $D_{15^0} = 1{,}015$; Schmp. 57°—70° (sehr unscharf, wie oft bei ähnlichen Gemischen). Die Substanz läßt sich leicht bleichen, schon durch Kochen mit Wasser läßt sich der Farbstoff ausziehen, wodurch das Wachs fast weiß wird. Es ist in siedendem Alkohol nur zu etwa $^1/_3$ löslich; das Gelöste kristallisiert beim Erkalten in blumenkohlartigen Massen wieder aus. Auch die meisten anderen organischen Lösungsmittel lösen das Wachsharz beim Erwärmen wohl leicht, aber unvollständig. Über die Zusammensetzung des Godang finden sich zwei gänzlich verschiedene Angaben in der Literatur.

Die älteste stammt von Kessel[1]), der das durch Lösen in Äther und Fällen mit Alkohol gereinigte Wachs untersuchte; er fand zwei Bestandteile, die sich durch Behandeln mit Äther trennen ließen. Das hierin schwerer Lösliche sollte aus Isocerylalkohol $C_{27}H_{56}O$, Schmp. 62°, bestehen und mit Acetylchlorid ein undeutlich kristallisiertes Acetat, Schmp. 57°, geben. Der leichter lösliche Anteil bestand aus einem Alkohol $C_{15}H_{30}O$, Schmp. 73°, der ein leicht kristallisierendes Acetat gab. Der Schmp. 73° ist viel zu hoch für die angegebene Zusammensetzung; ob nicht ein Cholesterin hier vorliegt?

Greshoff und Sack[2]) benutzten zu ihrer Untersuchung das aus der heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten auskristallisierende, bei 61° schmelzende Wachs, das wohl in der Hauptsache den angeblichen Isocerylalkohol enthalten mußte. Durch Verseifen konnten sie zeigen, daß ein Ester vorlag: sie erhielten eine bei 51° schmelzende Ficocerylsäure $C_{13}H_{26}O_2$ und einen Ficocerylalkohol $C_{17}H_{28}O$, Schmp. 198°. Der Alkohol ist offenbar ein Cholesterol, die angegebene Zusammensetzung kann jedoch unmöglich richtig sein.

Beide Literaturstellen enthalten auch Angaben über die Produkte der trockenen Destillation des Wachses, die sich jedoch weder untereinander noch mit der Zusammensetzung des Wachses in Einklang bringen lassen.

Nach Ultée[3]) soll das Godangwachs (Cera fici) von *Ficus variegata* stammen. Der Milchsaft, $D_{27^0} = 0{,}99$, enthält 35 % feste Bestandteile, er wird durch Erhitzen oder durch Versetzen mit Alkohol oder verdünnter Essigsäure koaguliert. Das abgeschiedene Wachs enthält 1,65 % Eiweiß, 0,65 % Asche, 94,15 % Wachs und 3,55 % in Aceton Unlösliches, es ist praktisch kautschukfrei. Nach Umkristallisieren aus heißem Alkohol schmilzt es unscharf bei 64°. Beim Verseifen wurde β-Amyrin erhalten, Schmp. 197,5°, $\alpha_D^{29} = +2{,}97^0$ (0,34 g in 20 ccm Chloroform und 2-dm-Rohr), also $[\alpha]_D^{29} = 87{,}35^0$. Das Amyrin war als Ester der Ficocerylsäure enthalten. Aus der Mutterlauge dieses Esters wurden aus 125 g Wachs noch 3,5 g Lupeolacetat, Schmp. 190°—197° (Schmp. des Lupeols 209°), erhalten.

Das Godangwachs wird auf Java zur Herstellung von Kerzen usw. benutzt.

Sumatrawachs

oder Getah Lahoe wird ebenfalls von einer Ficusart gewonnen. Nach Blume ist es härter als Bienenwachs, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und nur zum kleineren Teil in kaltem Alkohol löslich, wird also aus wenig Harz mit viel Wachs bestehen. Damit stimmt auch, daß es nach Bleekrode[4]) in

---

1) Kessel, Ber. 1878, **11**, 2112. — 2) Greshoff u. Sack, Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge, 1901 **20**, 65. — 3) Ultée, Pharm. Weekbl. 1915, **52**, 1097. — 4) Bleekrode, Jahresb. d. Pharm. Bd. **7**, S. 182.

siedendem Alkohol fast vollkommen löslich ist; nach Greshoff und Sack[1]) ist es dem Godangwachs sehr ähnlich, wird also nur Spuren von Kautschuk enthalten.

72. Ferulawachs.

Die Wurzel von *Ferula Sumbul*, einer Umbellifere aus Moskau, gab nach Heyl und Hart[2]) an siedendem 95 %igen Alkohol 27,4 % ab, wovon etwa 17 % wasserunlöslich war. Dieses Unlösliche löste sich fast vollständig in Ligroin und bestand aus „Harz" und Fett: letzteres enthält eine beträchtliche Menge Unverseifbares, wovon ein Teil, Kp_{12} 168°—173°, die Zusammensetzung $(C_8H_{13}O)_x$ besaß. Weiter war darin ein Phytosterol $C_{27}H_{46}O$, Schmp. 134°—135° (Acetat Schmp. 121°—122°), enthalten. Von Fettsäuren wurden Essig-, Butter-, Valerian-, Tiglin-, Angelica-, Oleïn-, Linol-, Cerotin-, Palmitin- und Stearinsäure nachgewiesen. Das Harz enthielt im ätherlöslichen Anteil neben einem Umbelliferonharz ein Phytosterolin $C_{33}H_{56}O_3$, Schmp. 290° (Acetat Schmp. 159°—160°). Die letzte Angabe enthält jedenfalls einen Druckfehler: es soll wohl O_6 heißen.

73. Fliederblütenwachs.

Durch Extrahieren des durch gespannten Dampf aus frischen Fliederblüten erhaltenen Destillats mit verdünntem Alkohol erhielt Dieterich[3]) im unlöslichen Rückstande ein Wachs, das in seinem Aussehen stark an Walrat erinnerte. Es war farblos, von kristallinisch-faseriger Struktur:

Tabelle 75.

D_{15}	Schmp.	Erstp.	S.-Z.	V.-Z.
0,864—0,867	42,5°	41,0°	0	22,4—23,0

Danach muß das Wachs hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestanden haben, wie ja auch nach der Gewinnungsweise nicht anders erwartet werden konnte. Vgl. auch S. 506.

74. Gelsemiumwachs.

Der alkoholische Extrakt des Gelsemiums, des getrockneten Rhizoms von *Gelsemium sempervirens* wurde von Chs. Wson. Moore[4]) der Wasserdampfdestillation unterworfen und das dabei zurückbleibende, braune Harz untersucht. Es enthielt etwas Fett (mit Öl-, Linol-, Palmitin- und Stearinsäure) und Emodinmonomethyläther, weiter Pentatriakontan $C_{35}H_{72}$, ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O + H_2O$ (Nadeln aus Essigester + verdünntem Alkohol, Schmp. 136°, $[\alpha]_D = -40{,}4°$ [0,2393 g in Chloroform zu 20 ccm gelöst], gab ein Acetat in Nadeln, Schmp. 125°—127°), und etwas Ipuranol.

75. Gentianawachs.

Hartwich und Uhlmann[5]) erhielten durch Extraktion aus der offizinellen Enzianwurzel 5,67 % „fettes Öl", einen terpentinartigen, klebrigen Stoff von scharfem, bitterem Geschmack. Der Körper gehört zu den Cholesterinwachsen, oder, wie sie Virchow nannte, Cholesterinfetten: das Wachs ließ

1) Greshoff u. Sack, Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1901, **20**, 65. — 2) Heyl u. Hart, Journ. amer. chem. soc. 1916, **38**, 432. — 3) Dieterich, Helfenberger Ann., I. Dezenn., S. 228. — 4) Moore, Journ. chem. soc. 1910, **97**; 2223. — 5) Hartwich u. Uhlmann, Arch. d. Pharm. 1902, **240**, 471.

sich durch Malischs Reagenz[1]) nicht verseifen, wohl aber gab es die Cholesterinreaktionen nach Hesse, Salkowski und Liebermann.

Goldschmidt und Jahoda[2]) erhielten aus den Blütenblättern von *Gentiana verna* L. einen amorphen Körper Gentianol $C_{30}H_{45}(OH)_3$, der sehr schwer in Alkohol, Äther und Benzol, gar nicht in siedender, wässriger Kalilauge löslich war und ein amorphes Triacetat, Schmp. 175°—180°, gab. In der Mutterlauge blieb ein Körper $C_{38}H_{64}O_3$ zurück, der in Blättchen, Schmp. 115°—117°, kristallisierte. Ob Gentianol vielleicht ein Cholesteringlukosid sein kann?

76. Gloriosawachs.

Aus den Knollen der Liliacee *Gloriosa superba* erhielten Clewer, Green und Tutin[3]) durch Ausziehen mit Alkohol und Fällen mit Wasser ein dunkles Harz. Dem Harz entzog Petroläther neben einer kleinen Menge eines Alkaloids ein Phytosterolin (farblose, mikroskopische Kristalle aus verdünntem Pyridin, Schmp. 293°, wahrscheinlich ein Gemisch von Stigmasterin- und Sitosteringlukosid) und einen wachsartigen Körper, der beim Verseifen Palmitin-, Öl- und Linolsäure, einen Fettalkohol vom Schmp. 77°, Stigmasterin und ein zweites Phytosterin, schließlich sehr wenig von einem Kohlenwasserstoff, Schmp. 63°—65°, ergab.

77. Graswachs.

J. König[4]) untersuchte schon 1870 das bei der Fettbestimmung aus Futtermitteln erhaltene „Fett" und fand, daß dieses bei Heu, Stroh usw. hauptsächlich Phytosterin, oder wie es damals noch hieß, Cholesterin enthielt. Einige Jahre später äußerten sich König und Kiesow[5]) dahin, daß das Wachs aus Wiesenheu, Hafer- und Erbsenstroh hauptsächlich aus Fettsäureestern des Phytosterins bestehe, daneben konnten sie einen Cetylester und Kohlenwasserstoffe in geringen Mengen nachweisen.

Nach Fraps und Rather[6]) enthält das Rohfett aus Heu 58% Unverseifbares, das hauptsächlich aus Wachsalkoholen besteht.

Das Ätherextrakt von Gerstenspelzen (Abfälle des Heymannschen Schälverfahrens) lieferte nach K. Geys[7]) ein dunkelgrünes, grießig-pastenförmig erstarrendes Rohfett, Schmp. 45°—47°, von kratzendem, typisch aromatischem Geschmack. Durch wiederholtes Umlösen aus heißem Alkohol konnte es in ein in kaltem Alkohol unlösliches, fast farbloses Wachs (Schmp. 68°; $D^{15}_{15} = 0{,}977$; S.-Z. = 21; E.-Z. = 58; V.-Z. = 79) und ein schmieriges, tief dunkelgrünes, in kaltem Alkohol leicht lösliches Fett zerlegt werden.

Dieses Fett wird wohl ein Gemenge von Cholesterinestern und Fett gewesen sein; denn R. Berg[8]) fand in einem in gleicher Weise dargestellten Präparat aus Wiesenheu ebenfalls ein weißes Wachs, Schmp. 68°—70° und ein pastenförmiges „Fett", das ebenso wie das Wachs intensive Cholesterinreaktion gab, aber nur Spuren von Glyzeriden enthielt. Ausbeute:

1) Malichs Reagens: Gleiche Volumina gesättigter, wässriger Kalilauge und 20%igem Ammoniak. — 2) Goldschmidt u. Jahoda, Monatsh. f. Chem. 1891, **12**, 480. — 3) Clewer, Green u. Tutin, Journ. chem. soc. 1915, **107**, 835. — 4) J. König, Ber. 1870, **3**, 566. — 5) König u. Kiesow, Ber. 1873, **6**, 500. — 6) Fraps u. Rather, Chem.-Ztg. 1912, **36**, 1079. — 7) Geys, Ztschr. f. Brauwesen 1910, **33**, 347. — 8) R. Berg, nach nicht veröffentlichten Versuchen.

0,09 % „Wachs" und 0,16 % „Fett". Vgl. auch Etard[1]) über Loliol und Triticol.

Tatsächlich fanden auch Power und Salway[2]), daß der Hauptbestandteil des Alkohollöslichen in den Weizenkeimen (7 %) aus einem Öl bestand, durch dessen Verseifen Sitosterol, Schmp. 138°, und ein Gemisch von festen und flüssigen Fettsäuren erhalten wurde, wobei die ersteren ungefähr zu gleichen Teilen aus Stearin- und Palmitinsäure, die letzteren nur aus Linolsäure bestanden.

Weinhagen[3]) erhielt aus Reiskleie 10,94 % Alkoholextrakt, der in 73 % flüssiges Öl und 27 % festes Fett zerlegt wurde. Dieses Fett enthielt weder Phosphatide noch Glyzeride[4]), was besonders hervorgehoben werden muß, da man in Ernährungsfragen immer dem „Fett" der Kleie eine große Bedeutung zusprechen will, dieses aber als Wachs wohl kaum überhaupt verdaulich sein wird. Das flüssige Öl gab beim Verseifen 5,3 % Phytosterin, 31,8 % Palmitin- und 59,3 % Ölsäure. Das feste Fett enthielt 90,6 % Fettsäuren, die anscheinend aus reiner Palmitinsäure bestanden, 4,7 % Phytosterin und etwa 0,5 % eines zum Phytosterin in chemischer Beziehung stehenden Kohlenwasserstoffes $C_{27}H_{48}$, der große Ähnlichkeit mit den Isomeren Dihydrophytosten und β-Cholestan zeigt: er schmolz bei 79,5°—80,5°, war schwerer als Phytosterin in kaltem Alkohol, leichter aber in Äther und Chloroform löslich und entfärbte weder Jod- noch Bromlösungen.

Ellis[5]) fand in dem Wachs von Weizen hauptsächlich Sitosterin, aber auch einen Alkohol $C_{20}H_{42}O$, der kein Sterin ist. In der Kleie wurde außer Sitosterin noch ein etwas abweichendes Sterin gefunden.

Diese Wachse sind natürlich nicht identisch; jedenfalls ist das Wachs aus Wiesenheu ein sehr kompliziertes Gemenge gewesen, da doch anzunehmen ist, daß jede Grasart auch ihr besonderes Wachs produziert. Vgl. auch beim Zuckerrohrwachs S. 544.

Das Graswachs bildet einen weißen oder bläulichen Reif auf den Blättern und Stengeln der Gräser, besonders reichlich an den Stengelknoten (nodi), die bisweilen von 1,5—2 mm oder noch längeren, dünnen, oft gewundenen Wachsstäbchen ganz zottig werden können. Es ist nicht, wie früher angenommen wurde, ein Zersetzungsprodukt der abgestorbenen Oberhautzellen, wird auch nicht von besonderen Drüsen erzeugt, sondern stellt, wie die Beeren- und Obstwachse, ein direkt durch die Zellwände der Oberhaut ausgeschiedenes Cuticularsekret dar.

Die Not in der Kriegszeit hat wohl auch folgendes Patent[6]) veranlaßt: Carl G. Schwalbe hat sich ein Verfahren zur Gewinnung von Fett, Wachs und Harz aus Stroh, Spelzen, Spreu, Holz, Blättern und Torf usw. schützen lassen: Die Stoffe werden zunächst mit Säuren, sauren Salzen oder Säure abspaltenden Salzen unter Erwärmung getrocknet und hierauf, gegebenenfalls nach Neutralisierung der Säure, mit geeigneten Lösungsmitteln extrahiert. Durch diese Vorbehandlung soll die Ausbeute stark vergrößert werden; so wurde aus Stroh durch einfache Chloroformextraktion 1,5 % nach Vorbehandlung mit Säure dagegen 3 % Wachs gewonnen.

---

1) Etard, La Biochemie et les Chlorophylles, Paris 1910. — 2) Power u. Salway, Pharm. Journ. 1913 [4], **37**, 117. — 3) Weinhagen, Ztschr. f. physiol. Chem. 1917, **100**, 159. — 4) Ders., ebenda 1918, **103**, 84. — 5) Ellis, Biochem. Journ. 1918, **12**, 160. — 6) Schwalbe, D.R.P. Nr. 309555 v. 3. Aug. 1917.

78. Grindeliawachs.

Die Droge „Grindelia" besteht aus den getrockneten Blättern und Blütenköpfen von *Grindelia robusta* oder *Gr. squarrosa.* Power und Tutin[1]) haben die erstere Droge untersucht. Aus dem Alkoholextrakt erhielten sie mit Petroläther eine Menge flüssiger Säuren, die meistens optisch aktive, ungesättigte, cyklische Verbindungen sind, neben etwas Cerotinsäure und wahrscheinlich auch Palmitinsäure. Die Säuren sind sowohl frei als verestert vorhanden, zum geringsten Teil an Glyzerin gebunden. Weiter wurden Hentriakontan (Platten aus Essigester, Schmp. 68⁰) und ein Phytosterol $C_{26}H_{44}O + H_2O$ isoliert. Äther entzog dann dem Harzrückstand zwei phenolartige Körper, einige Fettsäuren, darunter Ameisen- und Essigsäure, und Grindelol $C_{33}H_{56}O_6$, das die Verfasser anfangs als Alkohol ansprachen. Wie Power und Salway[2]) aber zeigten, liegt hier wohl wieder ein Phytosterolin, eine glukosidartige Verbindung eines Phytosterins mit d-Glukose vor. Das Grindelol ist, wie alle ähnlichen Verbindungen, sehr schwer löslich, am besten in Pyridin oder Eisessig; es krystallisiert aus dem letzteren in Tafeln, Schmp. 256⁰—257⁰, und gibt ein Tetraacetat, Schmp. 161⁰.

79. Hamameliswachs.

Die Zweigenrinde von *Hamamelis virginiana* L., die vor allem in Nordamerika immer mehr als Arznei, besonders als innerliches Styptikum gebraucht wird, enthält ein durch Petroläther extrahierbares Wachs. Dieses besteht nach Grüttner[3]) hauptsächlich aus Fettsäureestern von einem Phytosterol $C_{26}H_{44}O + H_2O$, Schmp. 137⁰, neben sehr geringen Mengen Palmitin- und Ölsäuretriglyzeriden.

W. L. Scovilla[4]) destillierte die Zweige von *Hamamelis virginiana* und erhielt zunächst einen grünen, fettartigen Körper, von dem nach Abtreiben des ätherischen Öls durch Wasserdampf 72 % eines durch Chlorophyll dunkelgrün gefärbten Wachses von starkem Geruch hinterblieb. Dieses war ziemlich fest und besaß körnigen Bruch:

Tabelle 76.

Schmp.	n_D 60⁰	V.-Z.	J.-Z.
37⁰	1,445	54,3	73,6

Danach muß das Wachs, wie ja bei dieser Gewinnungsweise nicht anders zu erwarten war, ziemlich zersetzt worden sein und zum großen Teil aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestanden haben.

80. Heidelbeerenwachs.

Die Früchte der Heidelbeere (*Myrtillus niger* Gil.) enthalten einen Farbstoff, der mit dem des Rotweins fast identisch ist, und nach Seifert[5]) ähnelt auch der durch Extraktion der Beerenschale mit Chloroform erhaltene Wachskörper dem von ihm untersuchten Traubenwachs (s. S. 532). Durch Ausziehen mit kaltem Alkohol erhält man einen vitinähnlichen Körper; das dann zurückbleibende Wachs ist weiß, schmilzt bei 71⁰ und erstarrt bei 66⁰ wieder zu einer weißen, kristallinischen Masse.

---

1) Power u. Tutin, Abhandl. d. Wellcome chem. Res. Lab. London 1905, **57**, 1; 1907, **75**, 1. — 2) Power u. Salway, Journ. chem. soc. 1913, **103**, 399. — 3) Grüttner, Arch. d. Pharm. 1898, **236**, 284. — 4) Scovilla, Chem.-Ztg. 1907, **31**, 1136. — 5) Seifert, Landw. Versuchs-Stat. 1894, **45**, 29.

81. Hopfenwachs.

Bei der Destillation des alkoholischen Extraktes aus Hopfen, den Fruchtständen von *Humulus lupulus* L., erhielten Power, Tutin und Rogerson[1]) ein dunkelgrünes, öliges Harz. Aus diesem konnten direkt durch fraktioniertes Kristallisieren Cerylalkohol, Hentriakontan, ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ (farblose Blättchen mit 1 aq. aus Essigester + verdünntem Alkohol, Schmp. 135°—136°, $[\alpha]_D = -30,9°$ bei 0,3552 g wasserfreier Substanz in 20 ccm Chloroformlösung, gab ein Acetat in Nadeln aus Essigester, Schmp. 121°—122°) und sehr wenig Cerotinsäurecerylester isoliert werden. Nach Verseifen des Rückstandes wurde weiter ein Phytosterolin $C_{33}H_{56}O_6$, mikroskopische Kristalle aus verdünntem Pyridin, Schmp. 285°—290°, $[\alpha]_D = -32,1°$ (0,1918 g in 20 ccm Pyridinlösung), nachgewiesen, das bei der Hydrolyse mit amylalkoholischer Salzsäure d-Glukose und ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O$, Schmp. 136°, Blättchen aus Essigester, ergab. Das Phytosterolin gab ein Tetraacetat, Schmp. 167°—168°, und ein Tetrabenzoat in Nadeln, Schmp. 198°. Die Verseifungslauge enthielt Palmitinsäure, Stearinsäure, ein vielleicht mit der Arachidinsäure Isomeres $C_{20}H_{40}O_2$ (Blättchen, Schmp. 62,5° bis 63°), Cluytinsäure $C_{21}H_{42}O_2$ (Schmp. 69°) und Cerotinsäure, weiter Linolsäure und in der Wasserlösung des Harzes Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, sowie β-Isopropylacrylsäure $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH \cdot COOH$, Blättchen aus Wasser, Kp · 204°—208°, $D^{15°}_{15°} = 0,9833$.

82. Huflattichwachs.

Aus den Blüten des Huflattich, *Tussilago Farfara* L. erhielt Klobb[2]) aus dem Alkoholextrakt ein „Harz", nach dessen Verseifung er ein Heptakosan $C_{27}H_{56}$, weiße, hexagonale Blättchen, Schmp. 57°—59°, Erstp. 60°, ein Phytosterin und ein neues Phytosteringlykol: Faradiol, isolieren konnte.

Das Faradiol: $C_{29}H_{46}O_2$ oder $C_{30}H_{50}O_2$ oder $C_{31}H_{52}O_2$ kristallisierte in großen, orthorhombischen Prismen mit einer Molekel Kristallwasser aus Alkohol, Schmp. 209°—211°, nach Trocknen: 238°. $[\alpha]_D = +45,1°$ (1,25 %ige Acetonlösung) bzw. + 41,0° (2 %ige Chloroformlösung). Färbt sich mit nitrithaltiger Schwefelsäure olivgrün, gibt bei der Hesse-Salkowskischen Reaktion Rosa-Färbung mit lebhaft gelber Fluoreszenz, bei Liebermanns Reaktion wein- oder johannisbeerrote Lösung mit grüner Fluoreszenz. Das Acetat $C_{30}H_{48}O_2(C_2H_3O)_2$ ist dimorph und kristallisiert aus Holzgeist in warzenförmigen Aggregaten, die sich später in hexagonale Kristalle umwandeln, Schmp. 140°—145°, $[\alpha]_D = +63,6°$ (4 %ige Benzollösung). Das Propionat bildet Blättchen, Schmp. 155°—158°, $[\alpha]_D = +62,3°$ (3 %ige Benzollösung). Das Bisphenylurethan $C_{30}H_{48}O_2(CO.NH.C_6H_5)_2$ kristallisiert in Prismen, die unter Erweichen zwischen 190° und 205° schmelzen.

Das Phytosterin $C_{28}H_{48}O + H_2O$ kristallisierte in flachen, hexagonalen Kristallen oder rhombischen Blättchen, schmolz frisch bei 127°—129° (der Schmelzpunkt geht beim Aufbewahren allmählich zurück) und zeigte das $[\alpha]_D = -38,6°$ (2,54 %ige Chloroformlösung). Es ergab ein aus Alkohol in großen, borsäureähnlichen Blättchen kristallisierendes Acetat $C_{28}H_{47}O \cdot C_2H_3O$,

1) Power, Tutin u. Rogerson, Journ. chem. soc. 1913, **103**, 1267. — 2) Klobb, Compt. rend. 1909, **149**, 999; Ann. Chim. et Phys. 1911, [8], **22**, 5; Klobb, Garnier, Ehrwein, Bull. Soc. chim. 1910, [4], **7**, 940.

Schmp. 117°—119°, $[\alpha]_D = -37{,}7^0$ (5 %ige Chloroformlösung) bzw. — 36,7° (2,5 %ige Chloroformlösung). Es bestand wohl aus einem Gemisch, denn beim Bromieren entstanden ein Di- und ein Tetrabromid, die jedoch nicht völlig getrennt werden konnten.

83. Ilexwachs.

Europäischer Vogelleim.

Bekanntlich wird der europäische Vogelleim aus der Rinde der Stechpalme (*Ilex Aquifolium* L.) gewonnen. Der Hauptbestandteil des Vogelleims ist ein Harzwachs, das von J. und J. Personne[1]) untersucht worden ist. Zur Isolierung des Wachskörpers wurde der bei 100° eingetrocknete Vogelleim mit Ligroin ausgezogen und das nach Verdunsten des Auszugs zurückbleibende Gemenge von Harz, Wachs und wenig Fett wiederholt mit Alkohol ausgekocht; beim Erkalten der Alkohollösungen fiel dann das Wachs aus.

Als Hauptbestandteil des Wachses erkannten die Verfasser den oder die schwer verseifbaren Ester eines Cholesterols Ilicylalkohol $C_{25}H_{44}O$ oder $C_{22}H_{38}O$, perlmutterglänzende Kristalle vom Schmp. 175° und Kp. oberhalb 350°. Er ist wenig in kaltem, 80 %igem Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, Ligroin oder siedendem, 90 %igem Alkohol löslich und gibt ein Acetat vom Schmp. 204°—206°. Jungfleisch und Leroux[2]) haben in letzter Zeit gefunden, daß der Ilicylalkohol nichts anderes als das α-Amyrin, $C_{30}H_{50}O$ ist; er schmilzt nach guter Reinigung bei 181°—181,5°, zeigt $[\alpha]_D = +91{,}8^0$ (c = 4 % in Benzol) gibt ein Acetat vom Schmp. 220° mit $[\alpha]_D = +77{,}9^0$ und ein dimorphes Benzoat, das aus Aceton bald in großen, orthorhombischen Prismen, Schmp. 192°, bald in langen Nadeln kristallisiert, die bei raschem Erhitzen bei 170° schmelzen, dann bei höheren Temperaturen erstarren und erst bei 192° wieder schmelzen, bei langsamem Erhitzen schmelzen sie ebenfalls erst bei 192°. Auch der Ilicylalkohol aus *Ilex integra* (s. unten!) sowie der von More[3]) aus *Dacryodes hexandra* isolierte Alkohol werden wohl aus α-Amyrin bestehen.

Japanischer Vogelleim.

Diwers und Kawakito[4]) haben im japanischen Vogelleim (tori mochi) aus *Ilex integra* Thunb. ebenfalls den „Ilicylalkohol" nachgewiesen (für den sie die Zusammensetzung $C_{22}H_{38}O$ mit Schmp. 172° angeben); außerdem konnten sie aber auch den Palmitinsäureester eines homologen Alkohols isolieren. Dieser Mochylalkohol, $C_{26}H_{46}O$, Schmp. 234°, bildete kleine, glänzende Prismen, die in Wasser und 80 %igem Alkohol gar nicht, in Äther und 95—98 %igem Alkohol leicht, aber in Ligroin sehr schwer löslich waren.

Matéwachs.

Durch Extraktion von Maté, den in Südamerika statt chinesischem Tee benutzten, getrockneten Blättern von *Ilex paraguayensis,* erhielt P. N. Arata[5]) mit Äther oder besser Alkoholäther ein grünes, nach dem Reinigen rein weißes Wachs.

Das Matéwachs bestand aus einem Gemenge von festen Säuren und Estern, gab an kochende Pottaschelösung die Fettsäuren ab, wobei etwa die Hälfte des Wachses als butterartige Masse zurückblieb. Durch Behandeln mit Alkohol konnte es in einen

1) J. u. J. Personne, Bull. Soc. chim. 1884, **42**, 150. — 2) Jungfleisch u. Leroux, Compt. rend. 1908, **147**, 862. — 3) More, Chem.-Ztg. 1899, **23**, 516. — 4) Diwers u. Kawakito, Journ. chem. soc. 1888, **53**, 676. — 5) Arata, Gazz. chim. ital. 1878, **8**, 366; J. soc. chem. ind. 1878, **33**, 324.

unlöslichen, gelblich-durchsichtigen und einen löslichen, bei 55° schmelzenden, weißen Anteil zerlegt werden. Durch Verseifen des Wachses wurde eine neue Säure, die Matésäure erhalten; sie schien nicht der Fettsäurereihe anzugehören, war weiß, sehr hart und fest, in Äther und siedendem Alkohol löslich. Schmp. 105°—110°, $D_{26} = 0{,}8151$. Nähere Angaben über Säure und Unverseifbares fehlen.

84. Iriswachs.

Power und Salway[1]) haben das Rhizom von *Iris versicolor* L. mit Alkohol extrahiert (Ausbeute: 16,5 %) und das Extrakt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das zurückbleibende braune Harz (Ausbeute: 8 %) zogen sie dann mit Petroläther (Kp. 35°—50°, Ausbeute: 3,408 %), Äther (2,608 %), Chloroform (0,440 %), Essigester (0,192 %) und Alkohol (0,352 %) aus. Aus dem Petrolätherextrakt konnten sie dann isolieren: α-Phytosterin (farblose Nadeln aus Alkohol, Schmp. 133°, nach Trocknen bei 100° Schmp.: 148° $[\alpha]_D = -35{,}6°$ in Chloroform), Myricylalkohol, Schmp. 84°, geringe Mengen Kristalle, Schmp. 77°—78°, Heptakosan (farblose Blättchen aus Essigester, Schmp. 64°—66°), Ipuranol (Nädelchen aus Pyridin + Alkohol, Schmp. 285°—295° unter Zersetzung), Laurin-, Stearin-, Palmitin- und Cerotinsäure (Schmp. 78°), sowie geringe Mengen von Öl- und Linolsäure. Das Ätherextrakt enthielt neben reichlich Harz dieselben Bestandteile; die anderen Extrakte waren schwarze, bröckelige Harze, die nicht näher untersucht wurden.

85. Jasminblütenwachs.

Erhitzt man die durch Ausziehen der Blüten von *Jasminum grandiflorum* L. *(Oleaceae)* mit leicht siedendem Petroläther erhaltene Essence naturelle concrète mit Alkohol, so hinterbleibt das Wachs als gelblichbraune, nur noch schwach nach Jasmin riechende Masse. Radcliffe und Allan[2]) haben für dieses Wachs die Kennzahlen bestimmt: Erstp. 56°—57°, Lichtbrechungsvermögen bei 84°: 30, bei 70°: 36, bei 62°: 40 und bei 56°: 44 Butterrefraktometergrade. S.-Z.: 2,8; V.-Z. (in Amylalkohol bei 5stünd. Kochen) 65,8, J.-Z. (Wijs) 52—53 %. Die aus Alkohol (!) umkristallisierten Fettsäuren schmolzen zwischen 57°—65° und besaßen das mittlere Mol.-Gew. 398 und die J.-Z. 39[3]). Das Unverseifbare kristallisierte aus Äther in weißen Nadeln, Schmp. 64°; es entwickelte mit Natronkalk H, ließ sich aber schlecht acetylieren.

86. Kaffeewachs.

Bei der Darstellung des koffeïnfreien Kaffees „Hag" resultiert als Nebenprodukt eine klebrige, nach Kaprinsäure und rohem Kaffee riechende Masse. Nach Hans Meyer und A. Eckert[4]) besteht diese zu 54 % aus einem in Petroläther löslichen Öl und 46 % eines lichtbraunen, geschmack- und geruchlosen Pulvers, das durch Umlösen aus Eisessig stickstoffrei wird. Es ist dann leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton oder Eisessig, etwas schwerer in Äther und sehr wenig in Ligroin. Es färbt sich beim Schmelzen schwarz, liefert die Phytosterinreaktionen und scheint keine reaktionsfähige Atomgruppe zu besitzen. Unangreifbar für wässerige Lauge, läßt sich die Masse durch Erhitzen mit alkoholischer Lauge unter Druck ver-

1) Power u. Salway, Amer. Journ. Pharm. 1911, **83**, 1. — 2) Radcliffe u. Allan, Journ. soc. chem. ind., 1909, **28**, 227. — 3) Das Umkristallisieren alifatischer Säuren aus Alkohol ist ein schwerer Kunstfehler, weil dabei stets Ester entstehen. — 4) Meyer u. Eckert, Chem.-Ztg. 1910, **34**, 1160; Monatsh. f. Chem. 1910, **31**, 1227.

seifen. Dabei wurde neben Karnaubasäure ein Tannol erhalten, so daß das Wachs ähnlich dem Schellackharz ein Alifatoresin zu sein scheint.

Offenbar sind die zu erwartenden Phytosterinester bei der Behandlung mit Petroläther neben dem Öl in Lösung gegangen. Das geht auch daraus hervor, daß bei der Untersuchung des Kaffeeöls bei der Verseifung neben anderen Säuren (Kaprin-, Daturin-, Palmitin-, Öl- und Linolsäuren) auch hier Karnaubasäure gefunden wurde. Das Wachs ist nach Grafe[1]) an der Bildung des Kaffeearomas bei dem Röstprozeß nicht beteiligt.

87. Kamalawachs.

Kamala ist eine ostindische, als Bandwurmmittel und zum Gelbfärben benutzte Droge, die durch Abbürsten der reifen, mit feinen Haaren und Drüsen bedeckten Kapselfrüchte von *Rottleria tinctoria* Roxb. (*Rotaceae*) erhalten wird. Die Handelsdroge stellt ein durch Holzfasern und Samenkörner verunreinigtes, rotes oder gelbbraunes Pulver dar, das wiederholt, so von Anderson[2]), Öttinger[3]), Laube[4]), Jawein[5]), A. G. Perkin sen.[6]) u. a. untersucht wurde Außer den färbenden Bestandteilen (Rottlerin und Isorottlerin) konnte Perkin noch verschiedene andere Substanzen isolieren, darunter ein bei etwa 100° schmelzendes Harz und ein farbloses Wachs, das bei 82° schmolz und dessen Zusammensetzung der Formel $C_{28}H_{54}O_2$ entsprach. In Analogie mit anderen Fruchtwachsen muß der Wachskörper wohl ein Cholesterinester sein.

88. Kamillenblütenwachs.

Dieses Wachs wurde wie das der Fliederblüten (s. S. 499) von Dieterich[7]) aus dem durch Wasserdampfdestillation erhaltenen ätherischen Öl der Kamille (*Matricaria Chamomilla* L.) mit verdünntem Alkohol gewonnen. Es war farblos, strahlig-kristallinisch, ohne freie Säure und enthielt nur wenig esterartige Körper: V.-Z. = 27 bis 28. Wahrscheinlich besteht dieses, wie alle der Wasserdampfdestillation unterworfenen Wachse, hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen.

Klobb, Garnier und Ehrwein[8]) erhielten bei der Extraktion der Kamillenblüten ein Wachs, woraus sie einen Kohlenwasserstoff $C_{29}H_{60}$ gewannen, der aus Aceton in Blättchen kristallisierte; Schmp. 52°—54°; Erstp. 57,5°; Mol.-Gew. 403, berechnet 408. Klobb[9]) isolierte weiter daraus ein Phytosteringemisch, Schmp. 130°, $[\alpha]_D = -29{,}3°$ (4 %ige Chloroformlösung der wasserfreien Substanz), das ein Acetat und beim Bromieren ein Di- und ein Tetrabromid ergab.

Power und Browning jun.[10]) erhielten aus dem alkoholischen Extrakt der Kamillenblüten ein braunes Harz, woraus Petroläther ein Wachs herauslöste, das beim Verseifen Triakontan, Phytosterin ($C_{27}H_{46}O$ + 1 aq.,

---

1) Grafe, Sitz.-Ber. Wien. Akad., mathem. naturw. Kl., Abt. I, 1912, **121**, 633. — 2) Anderson, Jahresb. d. Chem. 1855, S. 669. — 3) Öttinger, Inaug.-Diss., Petersburg 1862. — 4) Laube in Beilsteins Handbuch, I. Aufl. S. 1876. — 5) Jawein, Ber. 1887, **20**, 182. — 6) Perkin, Ber. 1886, **19**, 3109; J. soc. chem. ind. 1893, S. 975. — 7) Dieterich, Helfenberger Ann., I. Dezenn., S. 228. — 8) Klobb, Garnier u Ehrwein, Bull. Soc. chim. 1910, [4], **7**, 940. — 9) Klobb, Compt. rend. 1909, **149**, 999; Ann. Chim. et Phys. 1911, [8], **24**, 410. — 10) Power u. Browning jun., Journ. chem. soc. 1914, **105**, 2280.

farblose Blättchen aus verdünntem Alkohol, Schmp. 132⁰—134⁰, gab ein Acetat in Blättchen aus Alkohol und Essigester, Schmp. 122⁰—123⁰), Öl-, Linol-, Cerotin-, Palmitin- und Stearinsäure ergab. Aus dem Rückstand konnte durch Äther ein sehr schwer lösliches Phytosteringlukosid ausgezogen werden, das ein fast farbloses Kristallpulver (aus verdünntem Pyridin) bildete und bei etwa 285⁰ unter Zersetzung schmolz.

89. Korkwachs.

Der gewöhnliche Flaschenkork wird aus der stark verdickten und verkorkten, äußeren Rinde der Korkeiche (*Quercus suber* L.) gewonnen. Diese besteht, wie alle solche Rinden, aus einem Zellengewebe aus Zellulose und Lignin, dessen Zellenwände durch eingelagerte „Korksubstanz" elastisch und für Wasser fast undurchlässig geworden sind.

Diese Korksubstanz ist schon wiederholt untersucht worden. Zuerst gelang es Chevreuil (1815), daraus eine wachsartige Substanz zu isolieren, die er Cerin nannte. Doepping[1]) gewann das Cerin durch Extraktion von Korkpulver mit Alkohol oder Äther und Umkristallisieren aus Weingeist als gelbliche Kristallnadeln, $C_{29}H_{48}O_4$ (?), und wollte durch Oxydation mit Salpetersäure daraus Cerinsäure $C_{13}H_{20}O_4$ (?) als gelbbraune, wachsartige Masse bekommen haben. Siewert[2]) extrahierte ebenfalls Kork mit Alkohol und erhielt so eine kristallisierte Substanz $C_{17}H_{28}O$ vom Schmp 100⁰, die er Phellylalkohol nannte und die sehr schwer löslich war (1 : 500 in siedendem, 1 : 5000 in kaltem Alkohol). Kügler[3]) erhielt aus Korkpulver durch Extraktion mit Chloroform etwa 12,5% eines hellgelben, leicht zerreiblichen Produkts das durch Behandlung mit absolutem Alkohol in einen amorphen, bei 126⁰ schmelzenden Körper und Cerin vom Schmp. 238⁰ zerlegt werden konnte. Das Cerin konnte durch wiederholtes Umkristallisieren schließlich auf den Schmp. 250⁰ gebracht werden, es bildete dann bis 2 cm lange, verfilzte Nadeln, die die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O$ besaßen. Der bei 126⁰ schmelzende, amorphe Körper enthielt eine Phellonsäure $C_{22}H_{42}O_3$, Schmp. 96⁰, die neben anderen Körpern mit Stearinsäure als Glyzerid vorhanden war. Die Menge des Cerins betrug 2,9%, die des bei 126⁰ schmelzenden Körpergemisches etwa 10,1% vom Kork. Schließlich wollte Kügler noch in der erschöpften Korksubstanz Glyzeride gefunden haben.

Thoms und Kennert[4]) erhielten bei der Extraktion von Korkschrot mit Äther nur 4,75% Extrakt von etwas klebriger Beschaffenheit. Durch Ausziehen des Extraktes mit kaltem Äther, Reinigung der Ätherlösung durch Bisulfitlösung (die Spuren von Vanillin aufnahm) und Verdunsten des Äthers wurde eine wachsartige, von den Verfassern Korkwachs genannte Masse erhalten, die durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in Fettsäuren und einen festen Alkohol zerlegt wurde (jedenfalls enthielt das „Korkwachs" wohl auch Glyzeride!). Das in kaltem Äther Unlösliche enthielt das Cerin für das die Verfasser die Formel $C_{30}H_{52}O_2$ oder $C_{32}H_{54}O_2$ in Vorschlag bringen. Das Cerin wurde durch Kochen mit 5%iger Sodalösung, dann mit 5%iger Kalilauge, endlich mit Tierkohle gereinigt und bildete dann nach dem Umkristallisieren aus Essigester lange, atlasglänzende, bei 249⁰ schmelzende Nadeln, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln nur außerordentlich schwer löslich waren.

Nur kurze Zeit darauf gelang es Istrati und Ostrogowich[5]), das Cerin vom Schmp. 248⁰—250⁰ durch sehr oft wiederholtes Umkristallisieren aus Chloroform in zwei Verbindungen zu zerlegen. Der schwerer lösliche Körper, für den sie den Namen Cerin beibehalten haben, bildete seidenglänzende, völlig weiße Nadeln, die bei 234⁰ bis 234,5⁰ (korr.) schmolzen, die Zusammensetzung $C_{27}H_{44}O_2$ und das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{24} = -84{,}69^0$ (c = 0,3306% in Chloroform) besaßen. Die leichter lösliche Verbindung, das Friedelin, $C_{43}H_{70}O_2$, bildete sehr glänzende, weiße Nadeln,

---

1) Doepping, Ann. 1843, **45**, 286. — 2) Siewert, Zeitschr. f. Chem. 1868, **4**, 383. — 3) Kügler, Arch. d. Pharm. 1884, **22**, 217. — 4) Thoms u. Kennert, Pharm. Centralh. 1898, **39**, 699. — 5) Istrati u. Ostrogowich, Compt. rend. 1899, **128**, 1581.

die bei 263°—263,5° schmolzen und die Drehung $[\alpha]_D^{24} = -48{,}72°$ (c=0,821% in Chloroform) zeigten. Zur Lösung von 1 g waren erforderlich:

Tabelle 77.

	Cerin		Friedelin	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Chloroform	89 ccm	302 ccm (23°)	3,5 ccm	8,6 ccm (23°)
Alkohol (99%ig) . . .	429 ccm	1353 ccm (26°)	264 ccm	1982 ccm (21°)

Beide Körper geben bei der Liebermannschen Cholestolprobe eine weinrote Färbung.

In neuester Zeit hat dann M. v. Schmidt[1]) die Arbeiten über die Zusammensetzung der Korksubstanz wieder aufgenommen. Er extrahierte feingeraspelten Kork mit Benzol, das beim Verdunsten das Cerin Küglers als gelbe, krümelige Masse hinterließ. Dann wurden die Gerbstoffe durch Alkohol und die Säuren durch 3%ige Sodalösung entfernt; der dunkel gefärbte Rückstand gab dann die Phloroglucinreaktion. Endlich wurde das Lignin durch Kochen mit Bisulfitlösung unter Einleiten von SO_2 herausgelöst. Die so gereinigte Korksubstanz wurde dann durch Kochen mit alkoholischer, 3%iger Kalilauge aufgeschlossen, wobei eine noch fremde Stoffe enthaltende Zellulose zurückblieb. Aus der alkalischen Lösung wurde dann das in Wasser unlösliche Natriumsalz der Phellonsäure dargestellt, während die Salze der Fettsäuren in der wässrigen Lösung zurückblieben. Die Phellonsäure ist eine Oxysäure $C_{22}H_{42}O_3$, die bei 96° schmilzt und ein bei 80° schmelzendes Acetat gibt. Nach Ansicht des Verfassers liegt ihr ein Hexamethylenring zugrunde:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & C(OH)CH_3 & & \\
C_7H_{15}\cdot HC & / & & \backslash & CH\cdot COOH \\
H_2C & \backslash & & / & CH\cdot C_7H_{15} \\
 & & CH_2 & &
\end{array}
$$

Nach Scurti und Tommasi[2]) sind die bisher unter dem Namen Phellonsäure, Suberinsäure und Phloionsäure beschriebenen Produkte aus Kork Oxydationsprodukte der gewöhnlichen Fettsäuren. Die Phellonsäure ist mit der α-Oxybehensäure von Fileti[3]) identisch. Die Suberinsäure $C_{18}H_{34}O_3$ nach Gilson[4]), die bei 26°—30° schmelzen soll, ist identisch oder isomer mit Rizinusölsäure und gibt bei der Reduktion mit Palladium und Wasserstoff Oxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_3$, Nadeln aus Petroläther, Schmp. 82°—83°, die in Alkohol leicht löslich sind. Die Phloionsäure Gilsons[4]) ist eine Tricarbonsäure $C_{22}H_{43}(COOH)_3$, die in farblosen Nadeln aus Wasser oder aus Essigester kristallisiert (Schmp. 121°), wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Chloroform ist und weder mit Jod noch mit Acetanhydrid reagiert.

Zemplén[5]) erhielt durch kalte Verseifung der Korksubstanz mit alkoholischem Kali 19% Fettsäuren.

Entgegen Küglers Angaben konnte v. Schmidt[6]) nur im Chloroformextrakte aus dem Korke Glyzeride neben „Cerin" und noch nicht untersuchten Substanzen nachweisen; die sogenannte „eigentliche Korksubstanz" ist fettfrei und besteht nach v. Schmidt aus verseifbaren Anhydriden von Phellonsäure und Fettsäuren. Er erhielt aus 10 kg Kork nur 100 g Phellonsäure, aber etwa 2 kg Fettsäuren.

---

1) M. v. Schmidt, Monatsh. f. Chem. 1904, **25**, 277. — 2) Scurti u. Tommasi, Chem.-Ztg. 1913, **37**, 907; Ann. d. R. Staz. Chim. agr. di Roma 1916 (2), **7**, 67; Gazz. chim. ital. 1916, **46**, II, 159. — 3) Fileti, Gazz. chim. ital. 1897, **27**, II, 298. — 4) Gilson, La suberine et les cellules du liège; La cellule 1890, **63**, 6. — 5) Zemplén, Ztschr. f. physiol. Chem. 1913, **85**, 173. — 6) M. v. Schmidt, Monatsh. f. Chem. 1904, **25**, 302.

Faßt man die letzten Arbeiten über die Zusammensetzung des Korkes zusammen, so besteht dieser in der Hauptsache aus Zellulose, Lignin, Gerbstoffen und sehr wenig Fett, während die spezifischen Eigenschaften wohl auf der Anwesenheit des Wachses und vor allem der „eigentlichen Korksubstanz" beruhen. Das Wachs besteht aus noch nicht untersuchten Fettsäureestern, Cerin und Friedelin. Die beiden letzteren werden in der Literatur als Alkohole angesprochen. Gegen diese Deutung spricht die äußerst geringe Löslichkeit der beiden in Alkohol usw. und die Tatsache, daß es bis jetzt nicht mit Sicherheit gelungen ist, ihre Ester darzustellen [1]). Endlich spricht gegen ihre Alkoholnatur, daß, während alle anderen Cholesterinalkohole in freiem Zustande unter Bildung von Saponincholesteriden auf Saponin entgiftend wirken [2]), bei Cerin nach Hausmanns [3]) Versuchen dies nicht der Fall war. Alle diese Tatsachen sprechen für die Esternatur der beiden; eigentümlicherweise hat man nie ihr Verhalten gegen siedendes, alkoholisches Kali untersucht. Endlich besteht die „eigentliche Korksubstanz" aus Phellonsäure und Fettsäuren in verseifbarer Form. v. Schmidt [4]) nimmt an, daß die Säuren als Anhydride in der Korksubstanz enthalten sind, weil er daraus kein Glyzerin isolieren konnte; vielleicht sind sie aber als Cholesterinester vorhanden, da ja bei der Verseifung noch ein in alkoholischer Kalilauge und in ammoniakalischer Kupferoxydlösung unlöslicher Körper zurückblieb. Ein wesentlicher Faktor ist die Suberinsäure, nach v. Schmidt eine neue, ungesättigte Säure, die sehr leicht verharzt und dann ein der Korksubstanz ähnliches Produkt ergibt.

90. Kuhbaumwachs.

(Cow tree wax.)

Der Kuhbaum (*Galactodendron americanum* L., *Galactodendron utile* H. B. Kunth. [*Brosimum Galactodendron* Don.], Familie *Moraceae*, nicht *Urticaceae*) wird bis zu 30 m hoch und sehr dick und hat 30—40 cm lange lederartige, an Lorbeerblätter erinnernde Blätter. Er ist in den gebirgigen Teilen des nördlichen Südamerikas (bei Caracas, in der Umgegend von Barbula bis zur Maracaïbosee) heimisch und besonders für Venezuela charakteristisch [5]). Beim Verletzen des Stammes entfließt diesem ein widerlich riechender Milchsaft, der von den Eingeborenen gleichwohl gern, sogar lieber als Kuhmilch genossen wird. Der Saft ähnelt in Farbe und Aussehen der Kuhmilch, ist aber infolge seines Schleimgehaltes etwas dickflüssiger. Saure Agenzien rufen keine Koagulation hervor, der Saft reagiert vielmehr selbst ziemlich stark sauer. Dagegen scheiden sich beim Kochen etwa 30—35 % des Saftes als gelblichweißes Wachsharz (Galactin) aus. Das Wachsharz ist etwas durchscheinend, knetbar, schmilzt bei 50°—52° und läßt sich nur unvollständig verseifen. Es soll von allen Pflanzenwachsen dem Bienenwachs am ähnlichsten sein.

---

1) Thoms u. Kennert wollten wohl von ihrem Cerin ein Acetat und ein Benzoat erhalten haben, machen aber keine weiteren Angaben darüber. — 2) Vgl. besonders A. Windaus, Ber. 1909, **42**, 238. — 3) Hausmann, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1905, **6**, 567. — 4) v. Schmidt, Monatsh. f. Chem. 1910, **31**, 347; wegen der Entstehung der Korksubstanz, vgl. S. Zeisel, Journ. f. prakt. Chem. 1911, [2], **84**, 317; 1912, [2], **85**, 226; v. Schmidt, ebenda 1911, [2], **84**, 830. — 5) Privatmitteilung von Prof. Thoms, Berlin.

Heintz[1]) entfernte das Harz aus dem Galactin durch Behandeln mit kaltem, absoluten oder siedendem, verdünnten Alkohol und reinigte den Rückstand durch Umlösen in kochendem Alkohol; beim Erkalten der Lösung schied sich der reine Wachskörper in kugeligen Aggregaten von mikroskopischen Nädelchen aus (Schmp. 65°). Der Wachskörper war in kaltem Alkohol unlöslich, in kaltem Äther schwer, in siedendem leicht löslich und war sehr schwer verseifbar; Heintz konnte ihn in zwei Fraktionen zerlegen, die wahrscheinlich mit dem Echicerin bzw. Echiretin von Jobst und Hesse (siehe Apocyneenwachse, S. 469) identisch sind.

Das Kuhbaumwachs wird im Produktionslande zur Herstellung von Kerzen verwendet, die besonders gut und helleuchtend brennen sollen.

91. Laktukwachs.

Das früher offizinelle Lactucarium ist der eingetrocknete Milchsaft von *Lactuca virosa* L. (wenigstens in Deutschland; Tschirch[2]) gibt an, daß sonst wohl auch andere Arten, wie *L. altissima* Bieberst., *L. sativa* var. *capitata* L., *L. canadensis* und *L. elongata* zu der Herstellung herangezogen werden). Es besteht, wie alle ähnlichen Präparate, aus Kautschuk, Harz, Wachs, Gummi, geringen Mengen Eiweiß- und Bitterstoffen usw. Das gut kristallisierende Wachs wurde zuerst von Lenoir[3]) untersucht, der es Laktukon nannte Ludwig[4]) gab kurz darauf die Zusammensetzung des von ihm Laktucerin genannten Wachses zu $C_{15}H_{24}O$ an; Franchimont[5]) fand dagegen $C_{14}H_{24}O$ (Gallaktukon) und O. Schmidt[6]) $C_{19}H_{30}O$, während Kassner[7]) $C_{28}H_{44}O_2$ angibt. Endlich brachten zwei Arbeiten von O. Hesse[8]) Klarheit in die Frage.

Hesse extrahierte den eingetrockneten Milchsaft mit Ligroin, wobei hauptsächlich Harz, Wachs und Fett in Lösung gingen, verdunstete diese Lösung und kochte den Rückstand mit Alkohol aus. Beim Erkalten der Lösung schied sich der Wachskörper in Nadeln aus. Das Wachs bestand aus den Monoacetaten von zwei isomeren Glykolen, dem α- und β-Laktucerol $CH_3 \cdot COO \cdot C_{36}H_{58} \cdot OH$. Auch Hesse übersah anfangs diese interessante Tatsache, stellte aber seine ursprüngliche, falsche Ansicht über die Natur des Wachses in der zweiten Arbeit richtig und ist also der erste, der das Vorkommen von halbveresterten Glykolen in einem Wachs konstatiert hat.

α-Laktucerylalkohol oder besser, α-Laktucerol $C_{36}H_{58}(OH)_2$ kristallisiert aus Alkohol von 90° in langen, seidenglänzenden Nadeln mit 2 Mol. Kristallwasser, dagegen wasserfrei aus Äther oder Chloroform. Das Präparat war noch nicht rein, Schmp. unscharf 165°—181° (was jedoch vielleicht z. T. durch das Entweichen des Kristallwassers erklärt werden kann). Es war in Wasser und Alkalien unlöslich, nur schwer in kaltem Alkohol, Aceton oder Eisessig, dagegen leicht in Äther oder Chloroform löslich. $[\alpha]_D^{15} = +76{,}2°$ (c = 2,372% in Chloroform). Durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid gelang es, das im Wachs vorhandene α-Laktucerylmonoacetat synthetisch darzustellen, es bildete ebenfalls unscharf (202°—207°) schmelzende Kristalle. Durch längeres Erwärmen oder schneller durch Kochen des Glykols mit Essigsäureanhydrid wurde das Diacetat, Schmp. 196°—200°, erhalten.

Das β-Laktucerol wird aus der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des α-Laktucerol durch Eindampfen und wiederholtes Umlösen rein erhalten, besitzt dieselbe Zusammensetzung und scheidet sich aus den konzentrierten, alkoholischen

1) Heintz, Pogg. Ann. 1845, **65**, 240. — 2) Tschirch, Die Harze u. d. Harzbehälter. 2. Aufl. 1906, S. 1052. — 3) Lenoir, Ann. 1846, **60**, 83. — 4) Ludwig, Arch. d. Pharm. 1847, **100**, 1, 129. — 5) Franchimont, Ber. 1869, **3**, 10. — 6) O. Schmidt nach Flückiger, Pharmakognosie. — 7) Kassner, Ann. 1887, **238**, 221. — 8) O. Hesse, Ann. 1886, **234**, 245; 1888, **244**, 268.

Lösungen beim Erkalten als gelatinöse Masse ab, die ebenfalls 2 Mol. Kristallwasser enthält. Aus Chloroform oder Äther werden wasserfreie, lange, seidenglänzende Nadeln erhalten, die bedeutend schwächer optisch aktiv sind: $[\alpha]_D^{15^0} = +38{,}2^0$ (p = 4 % in Chloroform). Das Glykol gibt wie das Isomere mit Essigsäureanhydrid bei kurzem Erwärmen das auch im Wachs vorkommende Monoacetat, über dessen Eigenschaft jedoch nichts gesagt wird; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das scharf bei 230° schmelzende Diacetat.

Eigentümlich sind die Löslichkeitsverhältnisse dieser Körper, denn während der α-Alkohol in Alkohol oder Ligroin schwerer löslich als der β-Alkohol ist, ist umgekehrt das α-Diacetat leichter löslich als die β-Verbindung. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß das α-Laktucerol Hesses noch ein drittes Cholesterin enthält.

In jüngster Zeit hat auch Sperling[1]) das „Laktukon" untersucht. Er, der Hesses Arbeiten offenbar nicht gekannt hat, erhielt das Wachs aus Äther in kleinen, zarten Nadeln, Schmp. 184°, die er als das Acetat eines bei 154,5° schmelzenden Laktukols $C_{27}H_{34}O$ betrachtet. Es ist kaum zweifelhaft, daß Hesses eingehende und genaue Arbeiten die richtigeren sind, doch ist eine erneute Prüfung wünschenswert.

Nach Charles P. Fox[2]) enthält der Milchsaft von *Lactuca canadensis* 2,19 % Kautschuk und 11,24 % Harz, der von *Lactuca scariola* 1,58 % Kautschuk und 1,85 % Harz. Das „Harz" hat bitteren Geschmack und ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig und Benzol.

92. Lasiosiphonwachs.

Rogerson[3]) erhielt aus dem Harz der Wurzel von *Lasiosiphon (Struthia) Meissnerianus*, einer Thymeleacee, durch Alkoholextraktion ein braunes Harz, das an Benzin ein Wachs abgab. Beim Verseifen wurde aus dem Unverseifbaren ein Phytosterin in Nadeln (aus Essigester und Alkohol), Schmp. 132°—133°, $[\alpha]_D = -30{,}6^0$, erhalten, dessen Acetat bei 110° schmolz. Von Fettsäuren konnten Palmitin- und Oleïnsäure nachgewiesen werden.

93. Leguminosenwachse.

In keiner anderen Pflanzenfamilie hat man solchen Reichtum an Cholesterinarten gefunden wie bei den Erbsen- (*Leguminosae*) oder Schmetterlingsblütern (*Papilionaceae*). Fast jede Art scheint neben einigen allgemeiner vorkommenden auch noch für diese Art oder wenigstens für die Gattung spezifische Cholesterine zu produzieren. Vor allem finden wir Cholesterine in der Samenschale, aber auch in anderen Pflanzenteilen, sogar in den Wurzeln, wobei in verschiedenen Pflanzenteilen, ja in verschiedenen Geweben desselben Teiles ganz verschiedene Cholesterinsubstanzen enthalten sein können.

Alcornoquewachs.

Die Stammpflanze der in Zentral- und Südamerika gegen Wechselfieber als Arznei gebrauchten Alcornoquerinde war bis vor kurzem nicht mit Sicherheit bekannt: Humboldt gibt zwar als solche *Bowdichia virgiloides* H. et B. (*Leguminosae*) an, aber nach Dierbach kämen auch *Byrsonima crassifolia* DC. oder *Malpighia Mureila* Aubl. (*Malpighiaceae*) oder endlich *Alchornea latifolia* Sw. (*Euphorbiaceae*) in Betracht. Nach Mercks Index 1900 stammt die echte Alcornoquerinde von *Bowdichia virgiloides* aus Venezuela, denn nur diese enthält Alkornin (s. unten!), während andere Rinden

1) Sperling, Zeitschr. d. Öster. Apoth.-Vereins 1904, **42**, 273; vgl. Pomeranz u. Sperling, Monatsh. f. Chem. 1904, **25**, 785. — 2) Fox, Journ. Ind. and Eng. Chem. 1913, **5**, 477. — 3) Rogerson, Amer. Journ. Pharm. 1911, **83**, 49.

(von *Bowdichia major* oder sogen. Sebipira- oder Sicupira- oder Jamaicarinden) kein Alkornin enthalten.

Aus der Droge erhielt Biltz[1]), nachdem alles Wasserlösliche entfernt worden war, mit Weingeist eine neue, von ihm Alkornin genannte Substanz, über welche dann Frenzel[2]) nähere Angaben gemacht hat. Eingehend untersucht wurde das Alkornin von Hartwich und Dünneberger[3]), die es als einen neuen Cholesterinalkohol erkannten und demgemäß Alkornol nannten.

Das Alkornol kristallisiert aus siedendem Weingeist in farblosen, seidenglänzenden, sublimierbaren Nadeln. $[\alpha]_D = +33{,}83^0$. Es wird weder durch wässrige Alkalien noch durch Säuren verändert, ist unlöslich in Wasser, aber in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit schön roter Farbe gelöst.

Bohnenwachs.

Franz Witke[4]) gibt an, daß die relativ große Menge des Unverseifbaren aus dem Samenöl von *Phaseolus vulgaris* nur zum Teil aus gut kristallisierenden Phytosterinen, zum großen Teil aber aus noch nicht untersuchten, gelben, amorphen Stoffen besteht.

Der Wachskörper in der Samenschale der gewöhnlichen Bohne (*Phaseolus vulgaris* L.) soll nach Likiernik[5]) ganz anders als bei den anderen Leguminosen zusammengesetzt sein; es konnten daraus gleich zwei neue Cholesterine isoliert werden. Von diesen ist das Paraphytosterin mit dem Phytosterin isomer: $C_{24}H_{40}O$ oder $C_{26}H_{44}O$, heute $C_{27}H_{46}O$, und kristallisiert ebenso aus Alkohol in breiten Blättern mit einer Molekel Kristallwasser, schmilzt aber höher (149^0—150^0) und ist stärker optisch aktiv: $[\alpha]_D = -44{,}1^0$ (c = 0,345 g in 10 ccm Chloroform). Es ist nur wenig in kaltem Alkohol, leicht dagegen in Äther, Benzol, Chloroform oder CS_2 löslich. Für das zweite, das Phasol, gibt Likiernik die Zusammensetzung zu $C_{15}H_{24}O$ an, aber nach dem hohen Schmelzpunkt (189^0—190^0) muß die Formel wohl verdoppelt werden; $[\alpha]_D = +30{,}6^0$ (p = 4 %, in Chloroform). Das Phasol ist in Chloroform schwerer, in kaltem Alkohol leichter als Paraphytosterin löslich und kristallisiert daraus in glänzenden Tafeln; in siedendem Alkohol ist es leicht löslich.

Aus der Wurzel der roten Zierbohne (*Phaseolus multiflorus* Lam. *β coccineus*) erhielten Power und Salway[6]) unter anderem Pentatriakontan $C_{35}H_{72}$ (?), Schmp. 73^0—74^0, Phytosterin $C_{27}H_{46}O$, Schmp. 130^0, aus verdünntem Pyridin in farblosen Tafeln kristallisierendes Phytosterolin (Phytosteringlukosid), Schmp. 275^0, und ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, darunter Öl- und Linolsäure.

Cassiawachs.

Frank Tutin[7]) hat die Blätter der Senna, *Cassia angustifolia* Vahl, mit Alkohol extrahiert und den Extrakt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem dabei zurückbleibenden grünen „Harz" wurde nach Verseifen erhalten: Myricylalkohol, Phytosterolin, Schmp. 290^0 (Tetraacetat

1) Biltz, Arch. d. Pharm. **12**, 46. — 2) Frenzel, Arch. d. Pharm. [2] **23**, 173. — 3) Hartwich u. Dünneberger, Arch. d. Pharm. 1900, **238**, 341. — 4) Witke, Chem.-Ztg. 1916, **40**, 147. — 5) Likiernik, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1892, **15**, 430. — 6) Power u. Salway, Pharm. Journ. 1913, [4], **36**, 550. — 7) Tutin, Journ. chem. soc. 1913, **103**, 2006.

kristallisierte aus verdünntem Pyridin), Phytosterin, Schmp. 142°—143° ($[\alpha]_D = -37{,}8°$, Acetat Schmp. 128°), Palmitinsäure und Stearinsäure.

Dieselben Bestandteile wurden auch in den Blättern von *Cassia acutifolia* Delile nachgewiesen.

Daviesiawachs.

Bei der Wasserdampfdestillation des alkoholischen Extraktes aus den Blättern und Zweigen von *Daviesia latifolia* scheidet sich nach Power und Salway[1]) ein grünes „Harz" aus. Dieses enthielt Myricylalkohol, ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ (Blättchen aus Essigester, Schmp. 135°—136°), Hentriakontan und ein Estergemisch, in welchem Linol-, Palmitin- und Stearinsäure nachgewiesen werden konnten.

Erbsenwachs.

Die Samenschale der Erbse (*Pisum sativum* L.) enthält nach O. Hesse[2]) verestertes und freies Phytosterin (Eigenschaften des Phytosterins, vgl. Bd. I, S. 104). Dagegen enthält das Fett der Erbse nach Jacobson[3]) nicht Phytosterin, sondern ein Isocholesterin vom Schmp. 131,5°—136,5°. Über das Wachs des Erbsenstrohes vgl. Graswachs, S. 500.

Hauhechelwachs.

Hlasiwetz[4]) konnte aus der Wurzel der Hauhechel (*Ononis spinosa* L.) neben Ononin und Ononid einen neuen Körper isolieren, den er Onocerin nannte. Hlasiwetz gab die Zusammensetzung zu $C_{12}H_{20}O$ an, aber nach Thoms[4]), der die Verbindung als ein Cholesterin erkannte und Onokol nannte, ist sie richtiger $C_{13}H_{22}O$, und zwar verdoppelt: $C_{26}H_{44}O_2$.

Das Onokol bildet mikroskopische, atlasglänzende Prismen, Schmp. 232°, die beim Erhitzen und Anzünden mit rußender Flamme und weihrauchähnlichem Geruch verbrennen; es ist nur sehr schwer (bis zu 0,25%) in siedendem Alkohol, leichter in Äther, Chloroform oder Essigester, am leichtesten in Fusel- oder Terpentinöl löslich. Onokol gibt ein Diacetat, Schmp. 224°, ein Dibenzoat, Schmp. 175°—190°, und mit Chromsäuregemisch ein Diketon: Onoketon, Schmp. 186°—187°. Alkohol wie Ester addieren lebhaft Brom und geben die gewöhnlichen Cholesterinreaktionen. Hemmelmayr[6]) hat versucht, mittels Oxydation Aufschlüsse über die Konstitution des Onokols zu gewinnen, aber bis jetzt mit ziemlich dürftigem Resultat.

Kichererbsenwachs.

Die Kichererbse, *Cicer arietinum* L., enthält nach Zlatarow[7]) 6,3% Fett mit 0,3% eines neuen Phytosterins: Slanutosterin $C_{27}H_{46}O$. Dieses ist kristallinisch, Schmp. 136°—137°, gibt die Reaktionen von Liebermann, Tschugajew und Hesse, ein Acetat, Schmp. 128°, und ein Tetrabromid.

Kleewachs.

Aus den Blüten vom roten Klee, *Trifolium pratense* L., erhielten Power und Salway[8]) durch Alkoholextraktion und Reinigen des Extraktes

---

1) Power u. Salway, Journ. chem. soc. 1914, **105**, 767. — 2) Hesse, Ann. 1881, **211**, 283; 1886, **228**, 296. — 3) Jacobson, Ztschr. f. physiol. Chem. 1890, **13**, 64; Jacobsons Isocholesterin dürfte wohl ein Gemisch sein! — 4) Hlasiwetz, Ber. Wien. Akad. 1857, **15**, 162; Journ. prakt. Chem. 1855, **65**, 419. — 5) Thoms. Ber. 1896, **29**, 2985. — 6) Hemmelmayr, Monatsh. f. Chem. 1906, **27**, 181; 1907, **28**, 1385. — 7) Zlatarow, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1916, **31**, 180. — 8) Power u. Salway, Journ. chem. soc. 1910, **97**, 231; Chem. News 1910, **101**, 78.

durch Kochen mit Wasser (wobei u. a. zwei Tetraoxyphenylnaphthochinon-glukoside in Lösung gingen) ein braunes Harz. Hieraus wurden nach der Verseifung isoliert: Palmitin-, Stearin- und Linolsäure, sowie geringe Mengen Öl-, Linolen- und Isolinolensäure, weiter Hentriakontan $C_{31}H_{64}$, Schmp. 65°, Heptakosan $C_{27}H_{56}$, Schm. 58°—59°, Myricylalkohol $C_{31}H_{64}O$, Schmp. 85°, Sitosterin $C_{27}H_{46}O + H_2O$, Schmp. 135°—136° $[\alpha]_D = -34{,}4^0$, und ein neuer Körper Trifolianol, für welchen die Verfasser zuerst die Zusammensetzung $C_{21}H_{34}O_2.(OH)_2$ annahmen. Später haben sie[1] gezeigt, daß hier ein Sitosterin-d-Glukosid oder, wie sie diese neue Körperklasse nennen, Sitosterolin vorliegt. Das Trifolianol $C_{33}H_{56}O_6$, Schmp. 295° (Zersetzung), kristallisiert aus Pyridin auf Zusatz von etwas Alkohol in farblosen Nadeln, es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, leicht löslich in verdünntem Pyridin, und gibt ein Tetraacetat, Schmp. 165°—166°, das aus Alkohol in Nadeln kristallisierte; $[\alpha]_D = -25{,}7^0$ (0,2435 g in Chloroform zu 25 ccm gelöst).

Gleichzeitig untersuchte ein anderer Schüler von Power, Rogerson[2]) das „Harz" aus den Blüten vom Inkarnatklee, *Trifolium incarnatum* L., nach derselben Methode. Er fand dabei Hentriakontan, Schmp. 68°, ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O_2 + H_2O$, Nadeln aus Essigester + verdünntem Alkohol, Schmp. 135—136° ($[\alpha]_D = -41{,}7^0$ [0,2478 g wasserfrei in Chloroform zu 20 ccm gelöst], gab ein Acetat in Nadeln, Schmp. 124°—125°, $[\alpha]_D = -43{,}9^0$ [0,1860 g in 20 ccm der Chloroformlösung]), weiter einen neuen Fettalkohol Inkarnatylalkohol $C_{34}H_{70}O$, Schmp. 72°—74° (Nadeln aus Essigester + Alkohol, identisch mit Sundwiks Hummelalkohol, vgl. S. 613, gab ein Benzoat, Schmp. 58°—60°, in Nadeln aus Alkohol) und ebenfalls Trifolianol. Er gibt für dieses das $[\alpha]_D$ zu $-44{,}1^0$ an. Die Verseifungslauge enthielt Palmitin-, Stearin-, Linol-, Isolinol- und Ölsäure.

Lupinenwachs.

Der Wachskörper in der Samenschale der gelben Lupine (*Lupinus luteus* L.) wurde zuerst von Likiernik[3]) untersucht.

Durch Extraktion mit Äther, Verseifen des Extraktes mit alkoholischer Kalilauge usw. konnte der alkoholische Bestandteil des Wachses isoliert werden. Likiernik gibt ihm die Formel $C_{26}H_{42}O$, wonach dieses Lupeol ein niederes Homologon des Amyrins sein sollte. Das Lupeol kristallisierte aus Alkohol in langen Nadeln, Schmp. 204°—205°; es war nur schwer in kaltem Alkohol, leicht dagegen in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin und CS_2 löslich. $[\alpha]_D = +27^0$ (c = 1,994 g in 20 ccm Alkohol). Das Benzoat schmolz bei 250°.

Auf Veranlassung von E. Schulze stellte dann Castoro[4]) das Lupeol auch aus der weißen Lupine (*Lupinus albus* L.) dar, fand aber die Kennzahlen des sorgfältig gereinigten Präparates etwas abweichend von Likierniks Angaben: der Schmp. des Alkohols wurde bei 211°—212°, der des Benzoats bei 262°—264° gefunden. Nach wiederholtem Umkristallisieren eines nach Likiernik hergestellten, in den Züricher Sammlungen befindlichen Lupeolbenzoats schmolz aber auch dieses bei 265°—266°. Castoro zieht daraus den Schluß, daß das Lupinenwachs außer Lupeol noch einen diesem

1) Power u. Salway, Journ. chem. soc. 1913, **103**, 399. — 2) Rogerson, ebenda 1910, **97**, 1004. — 3) Likiernik, Ztschr. f. physiol. Chem. 1892, **15**, 415. — 4) Castoro, Ztschr. f. physiol. Chem. 1904, **41**, 474.

nahestehenden Alkohol enthalten muß, der niedriger schmilzt und leichter löslich ist[1]).

Das Fett des Sameninneren soll dagegen nach Jacobson[2]) wie bei der Erbse, Saubohne, Wicke u. a. ein Isocholesterin enthalten.

Schließlich haben E. Schulze und Barbieri[3]) aus der Wurzel und dem hypokotylen Gliede von etiolierten Keimlingen von *Lupinus luteus* L. ein viertes Cholesterin, das Kaulosterin, $C_{26}H_{44}O + H_2O$, isolieren können, das bei 158°—159° schmolz und in 5%iger Chloroformlösung $[\alpha]_D = -49{,}6°$ besaß.

Alle diese aus den Lupinen isolierten Körper geben die Salkowski-Hessesche Reaktion wie Cholesterin. Schulze[4]) machte auch darauf aufmerksam, daß der Cholesteringehalt der Samen beim Keimen unter Lichtabschluß zunimmt.

Luzernenwachs.

Aus den Blättern der Luzerne (*Medicago sativa* L.) hat Etard[5]) bei seinen Untersuchungen über die Begleitsubstanzen des Chlorophylls mit kaltem Schwefelkohlenstoff ein unreines Wachs erhalten, aus dem er durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge usw. neben Fettsäuren und neutralen, in kaltem Alkohol löslichen Substanzen einen Alkohol Medikagol, $C_{20}H_{42}O$, isolieren konnte. Der Alkohol kristallisiert aus Essigester in mikroskopischen Kristallen, Schmp. 80°, Sdp. 395° (fast ohne Zersetzung) und wird weder durch Hefe noch beim Passieren des tierischen Organismus verändert.

Die Unlöslichkeit in Alkohol, der für einen aliphatischen Alkohol zu hohe Schmelzpunkt und zu hohe Siedepunkt, sowie schließlich die Resistenz im Tierkörper zeigen deutlich (vgl. beim Zaunrübenwachs, S. 543, Rebenwachs, S. 531), daß dem Alkohol die angegebene Zusammensetzung gar nicht zukommen kann, sondern daß hier entweder ein Körper mit viel höherem Molekulargewicht oder ein Cholesteringemisch vorliegen muß. Das letztere ist um so wahrscheinlicher, da Etard[6]) einige Seiten später ausdrücklich hervorhebt: „alle diese, das Chlorophyll begleitenden Substanzen geben die Reaktionen des Cholesterins". Vielleicht ist der „Alkohol" auch nur ein Gemisch der im folgenden genannten Ketone! Vielleicht aber hängt er auch mit dem von Willstädter als Bestandteil des Chlorophylls isolierten, flüssigen Phytol näher zusammen, vgl. Mayer[7]).

Aus dem getrockneten Kraut der Luzerne, dem Alfalfa, erhielt C. A. Jacobson[8]) ein grünes Wachs, aus dem er u. a. zwei Ketone isolieren konnte. Das Myriston $(C_{13}H_{27})_2CO$, Schmp. 67,5°—77° (! Ausbeute 0,23%), wurde durch Natrium in Alkohol zu Dimyristylkarbinol $(C_{13}H_{27})_2CH \cdot OH$, Schmp. 80°—81°, reduziert. Der zweite Keton wurde durch Behandlung des Wachses mit Salpetersäure (D. 1,104) 2 Tage auf dem Wasserbade, Auswaschen der Säure und Lösen in Aceton als weißes, unlösliches Pulver er-

1) Lupeol ist auch in der Rinde von *Roncheria Griffithiana* Planch (J. Sack u. B. Tollens, Ber. 1904, **37**, 4105), in der Wurzelrinde von *Phyllanthus distichus* (Dekker, Pharm. Weekbl. 1908, **45**, 1156), sowie im sogen. Harz, richtiger Wachs, einiger Guttaperchasorten (vgl. S. 535ff) usw. gefunden worden. — 2) Jacobson, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1890, **13**, 64. (Vgl. S. 513, Fußnote 3.) — 3) Schulze u. Barbieri, Journ. prakt. Chem. 1882, [2], **25**, 165. — 4) Schulze, Journ. prakt. Chem. 1882, [2] **25**, 165; vgl. H. Burchard, Inaug.-Diss. Rostock 1889; Ber. 1890, **23**, Ref. 752; Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1891, **14**, 491. — 5) Etard, Compt. rend. 1892, **114**, 364. — 6) Etard, Compt. rend. 1892, **114**, 372. — 7) Mayer, Chem.-Ztg. 1911, **35**, 1343. — 8) Jacobson, Journ. amer. chem. soc. 1911, **33**, 2048; 1912, **34**, 300.

halten, während die Acetonlösung beim Erkalten Myriston fallen ließ. Das Alfalfon $(C_{10}H_{21})_2CO$, Schmp. 88,5°—88,8°, ähnelt dem Myriston, gibt keine Cholesterinreaktion und keine Additionsprodukte mit Brom. Bei der Redukduktion wurde Alfalfonkarbinol $(C_{10}H_{21})_2CH \cdot OH$, Schmp. 86,3°—86,5° erhalten.

Myroxylonwachs.

Der Perubalsam, bekanntlich ein Wundsekret von verschiedenen *Myroxylon*-Arten, enthält außer Aromatika auch Ester von Zimtsäure und (wenig) Benzoësäure mit Peruresinotannol. Es ist von großem Interesse, ob diese Harzbestandteile schon in der unverletzten Rinde vorhanden sind oder erst infolge der mechanischen Eingriffe als pathologisches Produkt gebildet werden. Tatsächlich fand Peckolt[1]), der bekannte Pionier der chemischen Wissenschaft in Brasiliens Urwäldern, in dem Ätherextrakt viel sogenanntes Harz mit Spuren von Benzoësäure und etwa 0,9 % Zimtsäure. Tschirch und Trog[2]), die ebenfalls die normale Rinde von *Myroxylon Pereirae* (Klotzsch) Baillon untersuchten, fanden wohl Harzkörper, aber keine Aromatika und schließen daraus, daß der Balsam ein rein pathologisches Produkt sei. Dagegen hatte Peckolt etwa 0,55 % Wachs in der Rinde gefunden, was von Tschirch und Trog bestätigt wurde; sie gaben den Schmelzpunkt des Wachses, das sie in Spuren auch im Balsam fanden, zu 70° an.

Der seltene, sogenannte weiße Perubalsam ist nach Tschirch und German[6]) wahrscheinlich kein Wundsekret, sondern ein normales Produkt der Fruchthülsen desselben Baumes; auch in den Hülsen fanden sie wieder das schon aus der Rinde isolierte Wachs, das sie Myroxocerin nannten; es schmilzt in reinem Zustande bei 75° und entspricht der Formel $C_{12}H_{20}O$, die aber wahrscheinlich verdoppelt werden muß; das Myroxocerin wird also ein Cholesterinkörper sein.

Da die Verfasser für die Alkoholnatur des Körpers keinerlei Beweise bringen, kann er auch vielleicht ein Ester sein. Überhaupt ist es zweifelhaft, ob alle aus den Leguminosen isolierten Cholesterinkörper tatsächlich verschieden sind, ja, ob sie überhaupt Alkohole und nicht zum Teil Ester oder wenigstens Gemenge von Alkoholen und Estern darstellen, besonders wenn man bedenkt, wie schwer verseifbar diese Ester sind und wie schwer diese hochmolekularen, nahe verwandten und gewöhnlich im chemischen und physikalischen Verhalten einander sehr ähnlichen Körper aus ihren Gemischen darzustellen sind. Zweifellos sind Lupeol und Onocol chemisch gut charakterisierte Individuen, aber keineswegs ebenso Paraphytosterin, Medikagol und ganz besonders das Isocholesterin Jacobsons und das Phasol.

Physostigmawachs.

In der Calabarbohne, *Physostigma venenata*, haben Windaus und Haut[4]), später auch Salway[5]), ein Gemisch von Stigmasterin und Sitosterin nachgewiesen.

Piptadeniawachs.

Curupa-yo, die Rinde der ostbolivischen *Piptadenia macrocarpa* Benth. var. *Cebil* ist oberflächlich von Wachs überzogen. Das Wachs ist nach

1) Peckolt, Zeitschr. d. Österr. Apoth.-Vereins 1879, S. 151. — 2) Tschirch u. Trog, Arch. d. Pharm. 1894, **232**, 70. — 3) Tschirch u German, Arch. d. Pharm. 1896, **234**, 641; German, Inaug.-Diss., Bern 1897. — 4) Windaus u. Haut, Ber. 1907, **40**, 3681. — 5) Salway, Journ. chem. soc. 1911, **99**, 2148.

Hartwich und Wichmann[1]) leicht in Benzin, Benzol, Chloroform, Äther, CS_2, Terpentinöl und heißem Alkohol löslich, schmilzt in siedendem Wasser und sublimiert unter 11 mm Druck bei 47°—52° zu grauweißen, lichtbrechenden Tröpfchen und reichlichen Mengen Prismen und federförmigen Kristallen.

Soyabohnenwachs.

Aus den Samen der gelben, schwarzen und grünen Varietäten der Soyabohne *(Glycinia hispida)* haben Klobb und Bloch[2]) zu 0,025 % ein neues Phytosterin, Soyasterol, isoliert, das aus Alkohol in Blättchen von der Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O + H_2O$, Schmp. 136°, kristallisierte und das $[\alpha]_D^{16} = -32{,}3^0$ (1,0196 g in 40 ccm Chloroform gelöst) bzw. $-28{,}69^0$ (1,321 g in 50 ccm Äther gelöst) besaß. Es gab ein Benzoat in rechtwinkeligen Blättchen (aus Alkohol), Schmp. 141°—142°, $[\alpha]_D^{15} = -13{,}77^0$ (1,4994 g in 40 ccm Chloroform gelöst) und ein dimorphes Acetat: hexagonale Blättchen oder sternförmig gruppierte Kristalle, Schmp. 130°—131° (nach 8 Tagen 125°—126°) oder längere, abgeplattete Kristalle aus der Mutterlauge, Schmp. 119°—120° (nach 8 Tagen 113°—115°); $[\alpha]_D^{14} = -38{,}53^0$ (0,6702 g der bei 130°—131° schmelzenden Verbindung in 25 ccm Chloroform gelöst).

Aus dem Soyabohnenöl haben Matthes und Dahle[3]) etwa 0,7 % Unverseifbares erhalten, das zu 55 % aus festen, zu 45 % aus flüssigen Substanzen bestand. Die festen Substanzen bestanden zu 2,4 % aus Sitosterin, Schmp. 169°, $[\alpha]_D^{15} = -45{,}45^0$ (in Chloroform, gibt ein Tetrabromid) und zu 97,6 % aus einem Phytosterin $C_{27}H_{44}O$ bzw. $C_{27}H_{46}O$, Schmp. 139°, $[\alpha]_D^{15} = -22{,}83^0$ (in Alkoholäther), das ein Acetatdibromid, Schmp. 125°, und bei dessen Reduktion wieder das Phytosterin, Schmp. 139°, ergab. Die flüssigen Anteile sind noch bei —10° sirupös, $[\alpha]_D = 0$; $n_D^{50} = 1{,}4835$; J.-Z. 124,4. Digitonin gab mit diesem flüssigen Anteil nur ganz wenig einer aus verdünntem Methylalkohol kristallisierenden Additionsverbindung, die sich bei 240° bräunte und bei 260° zersetzte. Das Digitonid besaß das $[\alpha]_D^{15} = -44{,}66^0$ in Methylalkohol und gab bei der Spaltung das Ausgangsmaterial unverändert zurück. Das Phytosterin dürfte wohl das reine Soyasterol sein, das bei Klobb und Bloch noch etwas Sitosterin enthalten hat.

Viciawachs.

Die getrockneten, oberirdischen Teile der Vogelwicke, *Vicia Cracca* L., enthalten nach Keegan[4]) 1,7 % Wachs mit sehr viel Caroten und sehr wenig Fett.

94. Linariawachs.

Aus dem Löwenmaul (*Linaria vulgaris* Mill.) erhielten Klobb und Fandre[5]) durch Extraktion des getrockneten Krautes mit Petroläther einen Wachskörper, der durch Fällen der Petrolätherlösung mit Aceton von

---

1) Hartwich u. Wichmann, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1912, **50**, 312. — 2) Klobb u. Bloch, Bull. Soc. chim. 1907, [4], **1**, 422. — 3) Matthes u. Dahle, Arch. d. Pharm. 1911, **249**, 436. — 4) Keegan, Chem. News 1916, **113**, 85. — 5) Klobb u. Fandre, Bull. Soc. chim. 1907, [3] **35**, 1210; Bull. Sciences pharmacol. 1907, **13**, 531.

Kohlenwasserstoffen befreit wurde. Aus dem Kohlenwasserstoffgemisch konnten durch fraktioniertes Kristallisieren aus Äther glänzende, hexagonale oder rhombische, borsäureähnliche Kristalle $C_{16}H_{34}$ oder $C_{26}H_{54}$ oder $C_{35}H_{72}$ vom Schmp. 57° erhalten werden; sie zeigten das gewöhnliche Verhalten der Paraffine. Aus der Petrolätherlösung wurde ein Phytosterin, Schmp. 138°, isoliert.

Nach Klobb, Garnier und Ehrwein[1]) ist der Kohlenwasserstoff Triakontan. Klobb[2]) fand weiter, daß der Schmelzpunkt des Phytosterins $C_{26}H_{44}O$ mit der Zeit sinkt; das Phytosterin gab ein in rechtwinkeligen Blättchen kristallisierendes Benzoat, Schmp. 142°, $[\alpha]_D = -14{,}55°$ (1,1164 g in 30 ccm Chloroformlösung) und ein dimorphes Acetat: große, hexagonale Blättchen, Schmp. 117°, oder kurze Prismen, Schmp. 130°, $[\alpha]_D = -38{,}61°$ (0,6364 g in 25 ccm Chloroformlösung).

95. Lindenblütenwachs.

Aus dem Wasserdampfdestillat von frischen Lindenblüten erhielt Dieterich[3]) ein weißes, strahlig-kristallinisches Wachs, das wohl hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestand:

D_{15}	Schmp.	Erstp.	S.-Z.	V.-Z.
0,903	45,5°	42,7°	0	22,1—28,0

Klobb, Garnier und Ehrwein[1]) erhielten aus den Blüten von *Tilia europaea* L. durch Petrolätherextraktion einen Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{58}$, weiße Blättchen, Schmp. 54°—56°, Erstp. 60,5°, Mol.-Gew. 399, berechnet 394. Klobb[2]) fand dann in dem Extrakt ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O$, Schmp. 126° (sinkt mit der Zeit), hexagonale Blättchen, die das $[\alpha]_D = -29{,}7°$ (0,6438 g in Chloroformalkohol zu 25 ccm gelöst) besaßen, ein Benzoat in hexagonalen Blättchen, Schmp. 140°, und ein Acetat in hexagonalen Blättchen, Schmp. 118°—119°, $[\alpha]_D = -39{,}7°$ (0,6295 g in Chloroform zu 25 ccm gelöst) lieferten. Das Acetat gab mit Brom ein Dibromid, Schmp. 115°—120°.

Aus der Lindenrinde hat Bräutigam[4]) eine indifferente, in Wasser unlösliche, in den organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Substanz Tiliadin $C_{21}H_{32}O_2$ isoliert, die aus Alkohol in geruch- und geschmacklosen Blättchen kristallisierte. Das Tiliadin ließ sich nicht acylieren, gab mit Permanganat in Eisessig eine harzartige Masse $C_{21}H_{32}O_4$, und mit alkoholischer Kalilauge im Rohr bei 150° eine Verbindung $C_{13}H_{18}O$. Tiliadin gehört weder zu den Cholesterinen noch zu den Glukosiden.

96. Lippiawachs.

Die Blätter und Stengel vom „Benkess Boss" (*Lippia scaberrima* Sonder, *Verbenaceae*), wie die Pflanze von den Eingeborenen in der Orange-River-Kolonie genannt wird, enthalten nach Power und Tutin[5]) ein mit Petroläther extrahierbares Harzwachs, das wohl hauptsächlich die abführende Wirkung der Droge bedingt. Es enthielt außer Lippianol, einem wohl zu

---

1) Klobb, Garnier u. Ehrwein, Bull. Soc. chim. 1910, [4], 7, 940. — 2) Klobb, Ann. Chim. et Phys. 1911, [8]. **24**, 410. — 3) Dieterich, Helfenberger Ann., I. Dezenn., S. 228. — 4) Bräutigam, Arch. d. Pharm. 1900, **238**, 556. — 5) Power u. Tutin, Amer. Journ. Pharm. 1907; Arch. d. Pharm. 1907, **245**, 337.

den Anthrachinonderivaten gehörendem Harzkörper, hauptsächlich ein aus Estern bestehendes Wachs.

Beim Verseifen des Wachses wurde teils ein flüssiges Gemisch von ungesättigten Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n-4}O$(?), das unter 15 mm Druck zwischen 140° und 265° destillierte und nicht näher untersucht wurde, teils in Fraktion 265°—330° ein aus Essigesteralkohol in Platten kristallisierendes Phytosterol $C_{27}H_{46}O + 1$ aq vom Schmp. 134° gefunden, das wahrscheinlich mit dem aus dem fetten Öle der Samen von *Gynocardia odorata* isolierten identisch ist. Außerdem enthielt die erste Fraktion ein nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 59° schmelzendes Heptakosan, $C_{27}H_{56}$, und die zweite ein Hentriakontan, $C_{31}H_{64}$, vom Schmp. 68°, während aus der mit Petroläther erschöpften Pflanze mit Äther noch ein Kohlenwasserstoff, Schmp. 80°, gewonnen wurde.

Als esterbildende Säuren wurden Ameisensäure, Buttersäure, eine Valeriansäure (die drei auch in freiem Zustande), sowie Arachin- und Palmitinsäure und ein Gemisch von flüssigen, ungesättigten Säuren nachgewiesen.

Nach Jäger[1]) ist das von Power und Tutin gefundene Phytosterin Lippiol einheitlich und mit Sitosterin identisch.

Peckolt[2]) fand in den lufttrocknen Blättern von *Lippia microcephala* Cham. 0,85 % wachsartige Substanz und 1,675 % „Weichharz" (wohl Phytosterinester?) neben 23,02 % „Harzsäuren".

In einer anderen Verbenacee, *Duranta Plumieri* Jacq. fand Peckolt[2]) im Fruchtfleisch 0,382 % wachsartige Substanz neben 0,535 % „Harzsäuren", während aus dem Blatte 0,6 % „Fett" neben 1,3 % „Weichharz" und 1,25 % „Harzsäuren" isoliert wurde.

97. Lorbeerwachs.

Das aus den Früchten von *Laurus nobilis* L. gewonnene halbfeste Lorbeeröl enthält etwa 1 % Unverseifbares. Dieses wurde von Vielen schon als Harz bezeichnet; wie die Untersuchung von Matthes und Sander[3]) zeigt, liegt darin jedoch ein Wachs vor. Diese Verfasser konnten daraus isolieren: ein Ikosan $C_{20}H_{42}$, Schmp. 69° (Nadeln aus Alkohol, Ausbeute 0,025 % vom Öl), das sie Lauran nannten, obgleich sie selber es als höchstwahrscheinlich identisch mit dem Bryonan (vgl. Zaunrübenwachs, S. 543) bezeichneten. Weiter fanden sie Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$ (Schmp. 88°; Acetat: Nadeln aus Alkohol, Schmp. 75°; Benzoat, Schmp. 70°; bei der Oxydation entstand Melissinsäure $C_{30}H_{63}O_2$, Schmp. 91°), ein Phytosterin $C_{27}H_{44}O + H_2O$ (Nadeln aus Alkohol, Schmp. 132°—133°; Acetat: Nadeln aus Petroläther, Schmp. 125°; Acetatdibromid; Schmp. 130°, Zersetzung bei 160°) und ein ungesättigtes, gelbbraunes, aromatisch riechendes Öl, J.-Z.: 191,95. Das letztere wird wohl ein Gemisch von Phytosterinestern gewesen sein.

98. Löwenzahnwachs.

Aus der milchsaftreichen Wurzel des Löwenzahns (Kettenblume, *Taraxacum officinale* L.) hatte man schon früher ein Wachs erhalten und als einheitlichen Körper mit dem Namen Taraxacerin belegt. Nach Power und Henry Browning jun.[4]) ist dieser Körper jedoch ein Gemisch. Die Verfasser konnten aus dem alkoholischen Extrakt der Wurzel ein „Harz" ge-

1) Jäger, Arch. d. Pharm. 1907, **245**, 342; Ber. 1909, **42**, 612. — 2) Peckolt, Ber. pharm. Ges. 1905, **14**, 465. — 3) Matthes u. Sander, Arch. d. Pharm. 1908, **246**, 165. — 4) Power u. Browning jun., Journ. chem. soc. 1912, **101**, 2411.

winnen, aus dem sie freie Palmitin- und Ölsäure, veresterte Melissin- und Cerotinsäure, Cluytianol (ein Phytosterolin, vgl. Euphorbiaceenwachse, S. 489) und zwei neue Cholesterine: Taraxasterin und Homotaraxasterin isolieren konnten.

Taraxasterin $C_{29}H_{47} \cdot OH + 2^1/_2 H_2O$ kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, Schmp. 221°—222°, $[\alpha]_D = + 96{,}3°$ (0,4343 g wasserfrei in 20 ccm der Chloroformlösung); es ist homolog dem Androsterin (siehe Apocyneenwachse, S. 469) und gibt ein Acetat $C_{31}H_{50}O_2$ in hexagonalen Tafeln aus Essigester, Schmp. 251°—252°, $[\alpha]_D = + 122{,}2°$ (0,2046 g in 20 ccm Chloroformlösung). Beim Bromieren des Acetates entstand Monobromacetyltaraxasterin $C_{31}H_{49}O_2Br$, farblose Nadeln, Schmp. 233°—234°. Das Benzoat $C_{36}H_{52}O_2$ kristallisiert in Blättchen, Schmp. 232°. Homotaraxasterin $C_{25}H_{39}.OH$ kristallisiert aus Alkohol in Nadeln, Schmp. 163°—164°, $Kp._{25}$ 335°—340°, $[\alpha]_D = + 25{,}3°$ (0,0989 g in 20 ccm der Chloroformlösung); es gab ein Acetat in Nadeln, Schmp. 219°—220°, $[\alpha]_D = + 28{,}1°$ (0,0888 g in 20 ccm der Chloroformlösung) und ein Benzoat in Nadeln, Schmp. 202°.

99. Melissenwachs.

Dieses Wachs wurde von Dieterich[1]) aus dem Wasserdampfdestillat vom blühenden Melissenkraut erhalten. Es bildet eine weiße, spermacetiähnliche Masse, die keine freie Säure, wohl aber etwas Ester (Esterzahl 25,2) enthielt. Vgl. S. 506!

100. Menyantheswachs.

Die getrockneten Blätter des Sumpf- oder Fieberklees, *Menyanthes trifoliata* L., enthalten nach Keegan[2]) 1,5 % Wachs mit viel Caroten und etwas Phytosterin.

101. Mesembrianthemumwachs.

Channa, ein Genußmittel der Hottentotten, besteht aus den Blättern von *Mesembrianthemum expansum* L. und *M. tortuosum* L. und wirkt durch das Alkaloid Mesembrin ähnlich wie Kola. Hartwig und Zwicky[3]) haben aus diesen Blättern ein in heißem Alkohol lösliches Wachs isoliert, das nur zu 25 % verseifbar war. Das Unverseifbare bestand aus einem Kohlenwasserstoff Mesembren $C_{28}H_{56}$ und einem Alkohol Mesembrol $C_{31}H_{64}O$ oder $C_{30}H_{62}O$. Das Mesembren kristallisiert in rhombischen Tafeln aus Äther, Schmp. 68°—69°, und addiert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Molekül Essigsäure (Kristalle, Schmp. 66°—67°). Das Mesembrol bildet Kristalle, die bei 73°—74° schmelzen.

102. Möhrenwachs.

Schon Wackenroder[4]) hat den Farbstoff der Möhre oder Karotte (*Daucus carota* L. *cult.*) als Lipochrom erkannt, aber näher untersucht wurde dieses erst von Husemann[5]). Nach ihm enthält der Farbstoff teils einen

1) Dieterich, Helfenberger Ann., I. Dezenn., S. 228. — 2) Keegan, Chem. News 1916, **113**, 85. — 3) Hartwig u. Zwicky, Apoth.-Ztg. 1914, **29**, 925, 937, 949, 961. — 4) Wackenroder, Berzelius Jahresber. **12**, 277; vgl. Zeise, Ann. 1847, **62**, 380. — 5) Husemann, Ann. 1861, **117**, 200.

wenig sauerstoffhaltigen, stark gefärbten Körper, Carotin, teils das schwächer gefärbte Hydrocarotin, welches als Hydratationsprodukt des Carotins aufgefaßt wurde. Erst 1886 hat dann A. Arnaud[1]) gezeigt, daß der wirkliche Farbstoff der Möhre ein Kohlenwasserstoff Caroten $C_{26}H_{38}$ ist, und daß Husemanns Carotin ein daraus an der Luft entstandenes Oxydationsprodukt ist. In einer zweiten Arbeit[2]) zeigte er dann, daß Husemanns Hydrocarotin ein durch Carotin verunreinigtes Cholesterol ist, welches trotz der etwas abweichenden Eigenschaften für identisch mit Hesses Phytosterin erklärt wurde. Gleichzeitig untersuchte auch Fr. Reinitzer[3]) das Möhrenwachs; er kam aber zu dem Resultat, daß das reine Hydrocarotin ein bislang unbekanntes, dem Cholestol oder dem Cupreol näher als dem Phytosterin verwandtes Cholesterin sei. Vor kurzem haben Euler und Nordenson[4]) die Darstellung Reinitzers bestätigt; sie fanden jedoch im Möhrenwachs außer dem Hydrocarotin noch einen zweiten Cholesterinalkohol, das Daucosterin

Das Hydrocarotin: $C_{26}H_{44}O + 1$ aq (A.) oder $C_{26}H_{42}O + 1$ aq (E. u. N.) schmilzt bei 136,5° (E. u. N.) oder 138,2° (korr., R.) und zeigt $[\alpha]_D^{21} = -37{,}4°$ (c = 4,1312 g in Chloroform zu 100 ccm gelöst). Es gibt ein Tribromid, das jedoch entgegen Husemanns Angabe kein Carotin beim Kochen mit alkoholischem Kali gibt. Das Acetat kristallisiert in Schüppchen, Schmp. 128,2° (korr.), das Benzoat in quadratischen Täfelchen, Schmp. 145° (korr.). Reinitzer machte zuerst auf die eigentümlichen Farbenerscheinungen aufmerksam, die das geschmolzene Hydrocarotin beim Erkalten aufweist; die Schmelze wird nacheinander grün, blau, gelb, orange, endlich rot und beim Erstarren farblos. Diese Erscheinungen sind dann auch bei anderen Cholesterinen beobachtet worden[5]).

Nach E. Beschke[6]) ist das Hydrocarotin keine einheitliche Verbindung, sondern besteht zu etwa 90 % aus Sitosterin, Schmp. 136°—137° und zu etwa 10 % aus Stigmasterin, Schmp. 170°.

Das Daucosterin: $C_{26}H_{42}O_4$ kristallisiert aus Alkohol in feinen Nadelaggregaten, Schmp. 283°; es gibt, wie das Hydrocarotin, die gewöhnlichen Cholesterinreaktionen, besonders schön die von Salkowski-Hesse. Ob hier nicht ein Phytosteringlukosid vorliegt?

Daß diese beiden Phytosterole keinen Zusammenhang mit dem Caroten haben, geht daraus hervor (E. u. N.), daß das Caroten bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig bei 30°—40° ein farbloses, noch bei —10° flüssiges Öl $C_{40}H_{56}O_8$ (?) liefert, in welchem das Verhältnis C:H noch wie beim Caroten dasselbe ist und das keine Cholesterinreaktion gibt.

Für das Caroten blieb Arnauds Formel lange maßgebend, erst Montanari[7]) bestimmte beim Jodid das Molekulargewicht und hat infolge der dabei erhaltenen Resultate die Formel verdoppelt. Dann hat Willstätter[8]) das Caroten eingehend studiert, wobei er zu der Formel $C_{40}H_{56}$ kam. Das schwach sauerstoffhaltige Carotin Husemanns war Xanthophyll, Carotenoxyd $C_{40}H_{56}O_2$; beide Körper sind stark ungesättigt und absorbieren Sauerstoff aus der Luft. Caroten bildet kupferrote Blättchen, die unter Zersetzung bei 167,5°—168° schmelzen, das Xanthophyll dagegen pleochroitische, dunkelbraunrote Täfelchen mit stahlblauem Reflex, die ebenfalls unter Zersetzung bei 172° schmelzen. Leider werden immer wieder Caroten und Carotin verwechselt, so von E. W. Mayer[9]).

---

1) Arnaud, Compt. rend. 1886, **102**, 1119. — 2) Arnaud, Compt. rend. 1886, **102**, 1319. — 3) Reinitzer, Monatsh. f. Chem. 1887, **7**, 597. — 4) Euler u. Nordenson, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1908, **56**, 223. — 5) Vgl. z. B. Baumann, Bull. Soc. chim. 1887, **47**, Reinitzer, Monatsh. f. Chem. 1888, **9**, 421 usw. — 6) Beschke, Ber. 1914, **47**, 1853. — 7) Montanari, Staz. sperim. 898; agrar. ital. 1904, **37**, 909. — 8) Willstätter u. Mieg, Ann. 1907, **355**, 1. — 9) E. W. Mayer, Chem.-Ztg. 1911, **35**, 1365.

103. Morindawachs.

A. G. Perkin sen. und Hummel[1]) untersuchten die unter den Namen Maug-Koudou, Oung-Koudou oder Jong-Koutong bekannte Farbendroge aus Java, die aus dem Wurzelbaste von *Morinda umbellata* besteht. Außer Morindin und Morindon enthält die Droge als färbende Bestandteile noch Polyoxyanthrachinone und ihre Methyläther. Durch Behandeln der von diesen Stoffen befreiten Droge mit heißem Alkohol konnte ein bei 124° bis 125° schmelzendes, in farblosen Nadeln kristallisierendes Wachs, $C_{18}H_{28}O$, erhalten werden.

Durch Auskochen des Holzes von *Morinda citrifolia* L. mit viel Alkohol, Abfiltrieren von dem beim Erkalten ausgeschiedenen Morindin und Konzentrieren des Filtrates erhielten Oesterle und Tisza[2]) ebenfalls eine Wachsmasse, die nach der Reinigung und Umkristallisation aus Methylalkohol farblose, sich fettig anfühlende, kleine Nadeln vom Schmp. 124,5° und der Formel $C_{18}H_{28}O$ bildeten. Die Verbindung addierte lebhaft Brom und sollte mit der vorhergehenden identisch sein.

Offenbar liegt im Morindawachs eine Cholesterinverbindung vor, aber ob in reiner Form oder als Ester ist noch unbestimmt. Dies gilt auch für die vier folgenden Wachse.

104. Mooswachs.

Getrocknetes Bärenmoos, *Polytrichum commune* L., gab nach Keegan[3]) an siedenden Benzin 1,1 % eines unverseifbaren Wachses mit Spuren Carotin, aber ohne Phytosterin ab. Der alkoholische Auszug enthielt etwas mehr gelbes Wachs.

105. Myrospermumwachs.

Bei ihren Untersuchungen über den Tolubalsam, der wie Perubalsam als ein rein pathologisches Wundsekret erkannt wurde, fanden Tschirch und Oberländer[4]) in der Rinde von *Myrospermum toluiferum* Rich. (*Toluifera balsamum* L.) keinen fertig gebildeten Balsam, wohl aber im alkoholischen Extrakt neben wenig Cumarin ein Wachs, über dessen Eigenschaften jedoch keine Angaben gemacht werden.

106. Myrtuswachs.

Der Jambulbaum (*Syzygium* s. *Myrtus jambolana*), eine Myrtacee, wächst in Ostindien und auf dem malayischen Archipel. Hart und Heyl[5]) haben die Samen näher untersucht; diese geben an Ligroin 1,2 %, an Äther 1,3 %, und dann an Alkohol 16,1 % ab. Im Ligroinextrakt wurde nach der Verseifung nachgewiesen: Öl-, Linol-, Palmitin- und Stearinsäure, Myricylalkohol ($C_{30}H_{62}O$, Schmp. 85°), Hentriakontan (?), Schmp. 63°, und ein Phytosterol $C_{27}H_{46}O + 1$ aq, Schmp. 135°—135,5° (glänzende Platten aus Essigester, $[\alpha]_D^{23} = -42{,}04°$ bei 0,1163 g wasserfreier Substanz in 20 ccm Chloroform und 2-dm-Rohr. Es gibt ein Acetat in dünnen Platten, Schmp. 119°—120°). Aus dem Ätherauszug wurde Phyto-

1) Perkin u. Hummel, Journ. chem. soc. 1894, **65**, I, 851. — 2) Oesterle, u. Tisza, Arch. d. Pharm. 1908, **246**, 150. — 3) Keegan, Chem. News 1915, **112** 295. — 4) Tschirch u. Oberländer, Arch. d. Pharm. 1894, **232**, 559. — 5) Hart u. Heyl, Journ. amer. chem. soc. 1916, **38**, 2805.

sterol-d-Glukosid $C_{33}H_{56}O_6$, Schmp. 275°—285°, isoliert, das mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure rötliche, dann blau und zum Schluß schöne grüne Färbung gibt.

107. Narzissenwachs.

Nach Keegan[1]) enthalten die getrockneten, oberirdischen Teile von *Narcissus pseudonarcissus* L. 3,1 % eines in siedendem Benzol löslichen Gemisches von Wachs, Öl, Phytosterin und etwas Carotin. Die Blüten dagegen enthalten ein gelbbraunes Fett mit Wachs und Carotin.

Auch die rote Farbe des Saumes der Nebenkrone von *Narcissus poeticus* L. rührt nach Molisch[2]) von orangeroten Carotinkristallen her.

108. Oenanthewachs.

Aus dem alkoholischen Extrakt der getrockneten *Oenanthe crocata* L. erhielt Frank Tutin[3]) ein „Harz", aus dessen Petrolätherextrakt er Fettsäuren, besonders Palmitin- und Linolsäure, weiter Triakontan $C_{30}H_{62}$, Schmp. 65°, Hentriakontan $C_{31}H_{64}$, Schmp. 68°, Sitosterin (?), Schmp. 135°, und Ipuranol isolieren konnte.

109. Oldenlandiawachs.

Die Wurzel von *Oldenlandia umbellata* (*Rubiaceae*) enthält nach A. G. Perkin sen. und J. J. Hummel[4]) wie die Morindadrogen ein Gemenge von Polyoxyanthrachinonen und deren Methyläther, wodurch die färbenden Eigenschaften der Droge bedingt werden, sowie Zucker und Chlororubin. Nach Entfernen dieser Substanzen entzieht siedender Alkohol der Wurzel ein beim Erkalten der Lösung in feinen Nadeln kristallisierendes Wachs, das wie Morindawachs die Zusammensetzung $(C_{18}H_{28}O)_n$ besitzt und wie dieses offenbar aus Cholesterinkörpern besteht, jedoch schon bei 80°—87° schmilzt.

110. Oleanderwachs.

Die Samen von *Nerium Oleander* enthalten nach Camo[5]) 16 % fettes Öl von brauner Farbe und scharfem Geschmack. Das Öl enthält 19,5 % Unverseifbares, das aus Phytosterin und Wachs besteht. Nähere Angaben über das Wachs fehlen.

111. Olivenwachs.

Power und Tutin[6]) extrahierten die lufttrocknen Blätter der Olive (*Olea europaea* L.) mit Wasser und dann mit siedendem Alkohol. Das Alkoholextrakt enthielt neben Chlorophyll und geringen Mengen hochmolekularer Carbonsäuren einen phenolartigen Körper Oleanol, etwas „Harz" und nicht weniger als drei Cholesterole: Oleasterol, $C_{20}H_{34}O$, vom Schmp. 174°, Olestranol, $C_{25}H_{42}O_2$, Schmp. 217°—218° und das bei 210° schmelzende Homoolestranol, $C_{27}H_{46}O_2$. Das Harz, das wohl gerade die Cholesterinester enthielt, wurde nicht untersucht. In der Rinde des Baumes wurden ebenfalls „Harze", aber keine Cholesterinalkohole gefunden. Nach Scurti und Tommasi[7]) ist das schon von Canzoneri nachgewiesene Oleanol ein

---

1) Keegan, Chem. News 1916, **114**, 75. — 2) Molisch, Ber. d. bot. Ges. 1918, **36**, 277. — 3) Tutin, Pharm. Journ. 1911, [4], **33**, 296. — 4) Perkin u. Hummel, Journ. chem. soc. 1893, **63**, I, 1160; 1895, **67**, I, 817. — 5) Camo, Bull. des sciences pharmacol. 1908, **15**, 441. — 6) Power u. Tutin, Transact. chem. soc. 1908, S. 891, 904. — 7) Scurti u. Tommasi, Chem.-Ztg. 1912, **36**, 393.

olefinischer Alkohol $C_{18}H_{35} \cdot OH$, der auch die Hauptmasse des aus den unreifen Früchten extrahierbaren Wachses bildet und bei deren Reifung in Ölsäure übergehen soll.

112. Orchideenwachs.

Die getrockneten, oberirdischen Teile von *Orchis mascula* L. enthalten nach Keegan[1]) 1,7 % in siedendem Benzin lösliches Wachs mit sehr wenig Carotin und etwas fettem Öl. Alkohol entzieht dann dem Rückstand u. a. etwas „Harz".

113. Ornithogalumwachs.

Power und Rogerson[2]) erhielten aus getrocknetem *Ornithogalum thyrsoides* zirka 4 % wasserunlösliches, alkohollösliches Harz, woraus sie kleine Mengen flüchtiger Fettsäuren, weiter freie und veresterte Palmitinsäure, Pentatriakontan $C_{35}H_{72}$, Phytosterin und Ipuranol ($[\alpha]_D = -37{,}2^0$, Tetraacetat: $[\alpha]_D = -25{,}4^0$) isolieren konnten.

114. Partheniumwachs.

Parthenium argentatum Gray liefert den Guayulekautschuk, der nach Endlich[3]) 19,4—29,2 % Harz enthält. Allerdings soll dieses Harz nach Hillen[4]), der nur 16 % erhielt, keine Cholesterinkörper enthalten, gehört also vielleicht nicht zu den Wachsen.

115. Petersilienwachs.

Das vom ätherischen Öl befreite fette Öl aus den Samen der Petersilie (*Petroselinum sativum* Hoffm.) enthält nach Matthes und Heintz[5]) 14% Unverseifbares. Dies bildete ein gelbbraunes, mit Kristallen durchsetztes Öl, J.-Z.: 110, n = 1,5232. Daraus wurde erhalten: Petrosilan $C_{20}H_{42}$, Blättchen, Schmp. 69⁰, Mol.-Gew. 289,1 für berechnete 282,4 (der Schmelzpunkt ist viel zu hoch für ein Ikosan!), Melissyl(Myricyl)alkohol, Schmp. 88⁰, ein Phytosteringemisch (Kristalle, Schmp. 133⁰—145⁰) und ein gelbbraunes Öl, Jodzahl nach v. Hübl nach 24 Stunden 111,75. $n_{40} = 1{,}5154$ (das Öl wird wohl ein Cholesterinestergemenge gewesen sein).

116. Pflaumenwachs.

Der zarte „Reif" oder „Dunst" der Pflaumenschale besteht, wie alle solchen Obstüberzüge aus einem Wachs, das durch Abspülen der Früchte mit Chloroform und Verdunsten der Lösung leicht gewonnen werden kann. Seifert[6]) befreite das Wachs durch Behandeln mit kaltem Alkohol von „Harz" und gewann ein hartes, braungelbes Wachs, das bei 64⁰ schmolz und bei 54⁰ erstarrte. Aus der Analogie mit anderen Obst- und Beerenwachsen kann man schließen, daß wohl auch dieses hauptsächlich aus Cholesterinkörpern besteht.

117. Pilzwachs.

Ebenso wie die Algen und Spaltpilze enthalten ihre nächsten Verwandten, die Sproßpilze und höheren Pilze, große Mengen wachsartiger

1) Keegan, Chem. News 1915, **112**, 295. — 2) Power u. Rogerson, Pharm. Journ. 1910, [4], **30**, 326. — 3) Endlich, Tropenpflanzer 1903—1905; Wien. Gummi-Ztg. 1903. — 4) Hillen, Arch. d. Pharm. 1913, **251**, 94; Über Kautschuk- u. Guttapercha-Harze 1913, 42. — 5) Matthes u. Heintz, Ber. pharm. Ges. 1909, **19**, 325. — 6) Seifert, Landw. Versuchs-Stat. 1894, **45**, 29.

Körper. Gérard[1]) isolierte aus verschiedenen Mitgliedern der Klassen *Ascomycetes, Basidiomycetes, Myxomycetes und Oomycetes* Wachs und zeigte, daß die Alkoholbasis ein neues Cholesterin sei. Später haben dann Gérard[2]) und Tanret[3]) auch aus Mutterkorn (*Secale cornutum*, dem Sclerotium von *Claviceps purpurea*), Schimmel (*Mucor mucedo*) und *Lobaria pulmonacea* denselben Cholesterinkörper Ergosterin isoliert, und vor kurzer Zeit hat Tanret[4]) durch Umkristallisieren von rohem Ergosterin aus Mutterkorn aus Äther ein neues Cholesterol, das Fungisterin, dargestellt.

Ergosterin: $C_{27}H_{42}O + H_2O$, dessen Ester äußerst schwer verseifbar sind, kristallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen oder breiten Nadeln, die erst bei 105° wasserfrei werden, bei 165° schmelzen und unter 20 mm Druck bei 185° unzersetzt sieden. Von allen Cholesterinen ist Ergosterin am stärksten optisch aktiv: $[\alpha]_D = -126°$ (c = 1 g in 30 ccm Chloroform) oder $-105,5°$ (in Äther). Es ist in kaltem Alkohol schwer, leichter in siedendem 94%igem Alkohol, absolutem Äther oder Chloroform löslich. Fungisterin: $C_{25}H_{40}O + H_2O$ verliert leichter sein Kristallwasser, schmilzt bei 144° und zeigt $[\alpha]_D = -22,4°$ (in Chloroform + 2% absol. Alkohol) oder $-12,9°$ (in Äther). Fungisterin ist in allen Lösungsmitteln etwa doppelt so leicht löslich wie das Ergosterin. Die von Gérard u. a. aus Kryptogamen isolierten Cholesterine scheinen, soweit ihre optische Aktivität $[\alpha]_D$ $-22°$ bis $-126°$ (wasserfrei bis $-132°$) beträgt, aus Gemischen von Ergosterin mit Fungisterin zu bestehen. Weiteres über die Eigenschaften dieser Cholesterole siehe Tanret[5]). Nach Schulze und Winterstein[6]) wird das Pilzcholesterin im Sonnenlicht schneller als tierisches Cholesterin, nach Tanret[5]) das Fungisterin noch schneller als Ergosterin verändert, und zwar besteht die Veränderung in einer Oxydation.

Goris und Mascré[7]) haben eine große Anzahl Pilze untersucht und stets ein Gemisch von Ergosterin und Fungisterin gefunden, weshalb sie annehmen, daß auch alle von Gérard isolierten Pilzcholesterine aus solchen Gemischen bestanden haben müssen.

Zellner[8]) fand im Weizenbrand (*Tilletia brevis* Kühn und *T. tritici* Winter) bei beiden Arten etwa 1,5% Rohfett; es enthielt freie Fettsäuren, Fett und 15,3 bzw. 18,1% Unverseifbares. Letzteres war weiß, wachsähnlich, schmolz bei etwa 60° und enthielt u. a. ein Ergosteringemisch. Nach Entfernen des Rohfettes konnte nur etwa 0,6% grünlichbraunes bzw. rotbraunes „Harz" gewonnen werden.

Reinke und Rodewald[9]) fanden im Wachskörper aus dem Schleimpilz *Aethalium septicum*, der „Lohblüte" der Gerber, einen angeblich neuen Cholesterinkörper. Dieses Paracholesterin, $C_{26}H_{44}O$ oder $C_{26}H_{46}O$, kristallisiert aus Äther oder Chloroform in wasserfreien, seidenglänzenden Nadeln, aus Alkohol in Blättchen, Schmp. 134°—134,5°, die eine Molekel Kristallwasser enthalten und über Schwefelsäure allmählich wasserfrei werden. $[\alpha]_D^{20} = -28,88°$ (p = 2,7% in Chloroform). Heute müssen wir annehmen, daß im Paracholesterin ein Gemisch aus viel Fungisterin mit wenig Ergosterin vorgelegen hat.

Eigentümlicherweise fand Zellner[10]) bei der Untersuchung der durch *Exobasidium vaccinium* Woron. erzeugten Pilzgallen auf den Blättern der Alpenrose keine für den Pilz eigentümlichen Stoffe.

---

1) Gérard, Compt. rend. 1867, **64**, 1544; 1870, **71**, 723. — 2) Gérard, Journ. f. Tierchemie 1895, S. 469. — 3) Tanret, Ann. Chim. et Phys. 1889, [6] **20**, 289; Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, [5] **19**, 225. — 4) Tanret, Compt. rend. 1908, **147**, 75. — 5) Tanret, Ann. Chim. et Phys. 1908, [8] **15**, 313. — 6) Schulze u. Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1904, **43**, 316. — 7) Goris u. Mascré, Compt rend. 1911, **153**, 1082. — 8) Zellner, Monatsh. f. Chemie, 1911. **32**, 1065. — 9) Reinke u. Rodewald, Ann. 1881, **207**, 229. — 10) Zellner, Sitzungsber. Wien. Akad. 1913, **121**, II b, 1317, 1327.

Während die vorhergehenden Autoren sich auf den Nachweis von Cholesterinen in den Pilzwachsen beschränkt haben, hat Schmieder[1]) das Wachs von *Polyporus officinalis* (dem Wundschwamm, *Agaricus albus* der Offizinen) eingehend untersucht. Durch Extraktion mit Petroläther (Sdp. unter 45°) wurde ein Wachsharz erhalten, das aus einem Weichharz, $C_{15}H_{20}O_4$, und einem Öl bestand.

Aus dem beim Stehen kristallisierenden Öl wurden isoliert: ein Phenol Agaricol $C_{10}H_{15}\cdot OH$, ein Alkohol $C_9H_{18}O$, Cetylalkohol, ein Cholesterinalkohol, zwei feste Kohlenwasserstoffe $C_{29}H_{54}$ und $C_{22}H_{46}$, eine „harzartige" Substanz $C_{11}H_{18}O$ (ein Cholesterinester?), eine Fettsäure $C_{14}H_{24}O_2$ und eine vielleicht mit der Rizinusölsäure isomere oder gar identische Oxysäure $C_{18}H_{34}O_3$.

Ellis[2]) fand bei der Untersuchung verschiedener *Polyporus*-Arten als Unverseifbares ein Gemisch von Ergosterin und Fungisterin.

Genauere Angaben macht auch Zellner[3]) über die Zusammensetzung des Feuerschwammes (*Polyporus igniarius* Fr.). Der Pilz enthält 20 bis 25 % Trockensubstanz, wovon etwa 1,08 % in Petroläther löslich war. Das Petrolätherextrakt ähnelte dem aus dem Fliegenpilz (s. u.); es bestand zum großen Teil aus freien, flüssigen Fettsäuren, die beim Stehen unter Abscheidung eines bei 144°—149° schmelzenden Ergosteringemisches erstarrten. Säurezahl des Petrolätherextraktes 87,80.

In *Polyporus betulinus* Fr. fand Zellner[4]) neben vielen ganz unbestimmbaren, harzigen oder gallertartigen Körpern ein Cerebrin und einen Körper $C_{31}H_{50}O_5$ oder $(C_6H_{10}O)_x$, den Verf. Polyporol nennt.

Der Petrolätherauszug aus *Polyporus applanatus* Wallr. zeigte nach demselben Verf.[5]) Säurezahl 54, Verseifungszahl 137 mit 32,26 % Unverseifbarem. Das letztere enthielt amorphe, gelbe Produkte und ein bei 154° sinterndes Ergosteringemisch. Der Ätherauszug enthielt ein braunrotes „Harz" und Ergosterin.

Aus *Agaricus*-Arten erhielt Ellis[2]) braune Öle, die Cholesterinreaktionen gaben. Das Unverseifbare von *Psalliota (Agaricus) campestris* L., Feldchampignon oder Egerling, besteht nach Goris und Mascré[6]) wieder aus einem Gemisch von Ergosterin und Fungisterin.

Ähnliche Resultate erhielten auch Heinisch und Zellner[7]) bei der Untersuchung des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria* L.). Der Pilz, der nur 12,6—12,83 % Trockensubstanz enthielt, gab bei 14tägigem Macerieren mit Petroläther an diesen ein braunes, schwach grünlich fluoreszierendes Öl ab, das bei 8°—9° erstarrte und zu 90 % aus freier Ölsäure bestand. Beim Stehen schied sich noch etwas Palmitinsäure ab. Der Rest enthält außer geringen Mengen ätherischen Öles Butyrin, Lecithin, Cerebrin und das Ergosterin-Gemisch.

Der in Alkohol schwerer lösliche Anteil dieses Gemisches hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{40}O + H_2O$, Blättchen oder Nadeln aus verdünntem Alkohol oder Essigester, sintert bei 154°, Schmp. 159°, $[\alpha]_D = -121{,}2°$ und gab ein Acetat mit $[\alpha]_D = -89{,}2°$. Der leichter lösliche Anteil bildet Sphärokristalle aus Essigester, sintert bei 127°, Schmp. 133°, reduziert nach Kochen mit 2%iger H_2SO_4 die Fehlingsche Lösung

1) Schmieder, Arch. d. Pharm. 1886, [3] **24**, 641. — 2) Ellis, Biochem. Journ. 1918, **12**, 160. — 3) Zellner, Monatsh. f. Chem. 1908, **29**, 1171. — 4) Zellner, Sitzungsber. Wien. Akad. 1913, **121**, II b, 1317, 1327. — 5) Zellner, Monatsh. f. Chem. 1915, **36**, 611. — 6) Goris u. Mascré, Compt. rend. 1911, **153**, 1082. — 7) Heinisch u. Zellner, Monatsh. f. Chem. 1904, **25**, 537; Zellner, ebenda 1905, **26**, 727.

und wird von Zellner[1]) als ein cerebrinähnlicher Körper angesprochen. Vielleicht liegt hier ein Phytosterolin vor?

Der lufttrockene Steinpilz (*Boletus edulis* Bull.) liefert nach Winterstein und Reuter[2]) 4 % Rohfett, davon 3,2 % „Fett" und 0,52 % Sterine: Schmp. 160°, $[\alpha]_D = -133^0$ (5 %ige Chloroformlösung).

Aus dem Rohfett des frischen Schwefelkopfes (*Hypholoma fasciculare* Huds.) erhielt Zellner[3]) 25 % Unverseifbares, weiter viel freie, feste und flüssige Fettsäuren, ein gelbrotes „Harz" und etwas Fett. Das Mykoraphin von Hartsen[4]) ist wahrscheinlich ein Gemisch von Ergosterinen, das Mykosterin dagegen ein cerebrinähnlicher Körper (oder vielleicht ein Phytosterolin? Vgl. oben!).

In *Armillaria mellea* Vahl und *Pholiota squamosa* Müll. fand Zellner[5]) wieder das gewöhnliche Steringemisch.

Das Unverseifbare des Pfeffermilchlings, *Lactarius piperatus* L., enthält nach Zellner[5]) neben einem Gemisch von Ergosterinen einen harzartigen, gelben, in Äther und Essigester löslichen Körper. Außerdem wurde freie Stearinsäure nachgewiesen.

Zellner[6]) fand in *Lactarius scrobiculatus* Scop. 11—12 % des lufttrockenen Pilzes an Petrolätherlöslichem mit Säurezahl 122, Verseifungszahl 182. Die festen Fettsäuren fanden sich hauptsächlich in freier Form in dem Extrakt, das außerdem Lecithin, eine gelbe, amorphe Masse und ein farbloses Ergosteringemisch (sintert bei 145°, Schmp. 155°) enthielt. Der Ätherauszug bestand hauptsächlich aus einem „Harz".

Bougault und Charaux[7]) haben eine Reihe Laktariusarten untersucht. Sie fanden dabei freie Laktarinsäure in *Lactarius uvidus* Fr. (2,9 %), in *L. theiogalus* B. (2,3 %), in *L. liliaceus* Lasch (2,25 %), in *L. subdulcis* B. *v. pallidus* (2,15 %), in *L. plumbeus* B. (2,1 %) und in *L. pyrogalus* B.) (1,8 %) und konnten die Säure als eine 6-Ketostearinsäure identifizieren. Freie Stearinsäure fanden sie in *L. azonites* B. (3 %), in *L. vellereus* Fr. (1,2 %), in *L. controversus* Fr. (1,1 %), in *L. deliciosus* L. (0,9 %), in *L. piperatus* Scop., *L. subdulcis* B. und *L. torminosus* Sch.; die Laktarsäure, die Chodat und Chuit, sowie Thörner und Bissinger in einer Anzahl Pilzen gefunden haben, wurde mit Stearinsäure identifiziert. Auch *Russula delica* (0,5 %) und *R. Queletii* (0,6 %) enthalten freie Stearinsäure; außerdem enthielten alle untersuchten Pilze Ergosteringemenge.

Auch *Tricholoma Georgii* Fr. enthält nach Goris und Mascré[8]) ein solches Gemisch von Ergosterin und Fungisterin.

Der Petrolätherauszug aus *Hydnum ferrugineum* Fr. macht nach Zellner[6]) 5—5½ % des lufttrockenen Pilzes aus; er zeigte Säurezahl 104, Verseifungezahl 189 und enthielt 15,25 % Unverseifbares, das aus einem rotgelben, amorphen Körper und einem Ergosteringemisch (sintert bei 146°, Schmp. 154°) besteht. Nach demselben Verf. enthält *H. imbricatum* L. im Petrolätherauszug Fett und „Harz". Das Fett zeigt Säurezahl 106, Ver-

---

1) Zellner, Monatsh. f. Chem. 1911, **32**, 133. — 2) Winterstein u. Reuter, C. Bakteriol. u. Parasitenk. 1912, **34**, II, 566; dieselben u. Korolew, Landw. Versuchs-Stat. 1913, **79|80**, 541. — 3) Zellner, Monatsh. f. Chem. 1911, **32**, 1057. — 4) Hartsen, Chem. Centralbl. **73**, 205. — 5) Zellner, Sitzungsber. Wien. Akad. 1913, **121**, IIb, 1317, 1327. — 6) Zellner, Monatsh. f. Chem. 1915, **36**, 611. — 7) Bougaul. u. Charaux, Compt. rend. 1911, **153**, 572, 880; Journ. Pharm. et Chim. 1912, [7] **5**, 65t — 8) Goris u. Mascré, Compt. rend. 1911, **153**, 1082.

seifungszahl 170, Jodzahl 93 und enthält 9,04 % Unverseifbares. Dieses besteht aus einer gelben, amorphen Substanz und besonders aus einem Ergosteringemisch (sintert bei 154°, Schmp. 159°). Der Ätherauszug aus dem Pilz enthielt wiederum „Harz“ und Ergosterinester.

400 g lufttrockene *Leuzitis sepiaria* Sw. lieferten nach Zellner[1]) 8 g Petrolätherauszug (ein gelbbraunes, salbenartiges Öl mit reichlich Ergosterin) und 4 g Ätherextrakt, das beim Umlösen aus Essigester Ergosterine und einen harzartigen Körper ergab. Letzterer war leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Amylalkohol, weniger leicht in Benzol löslich; die Alkohollösung des Harzes wird durch Eisenchlorid dunkeloliv, durch Bichromat braunrot gefärbt, löst sich teilweise in Sodalösung, ganz in verdünnten Laugen und gibt mit Blei-, Kupfer- und Kaliumacetat rotbraune Niederschläge, mit Magnesiumacetat nur eine rote Färbung.

Aus 170 g lufttrockenem *Panus stypticus* Bull. erhielt Zellner[1]) durch Petroläther 2 g sterinhaltiges Öl, durch Äther ein braunrotes „Harz“, das beim Umlösen aus heißem Essigester 0,2 g Ergosterin als Rückstand ergab, während 12 g braunes sogen. Harz in Lösung blieben.

In derselben Weise gaben nach Zellner[1]) 200 g lufttrockener *Exidia auricula Judae* Fr. etwa 2 g petrolätherlösliches Öl; der Ätherauszug bestand hauptsächlich aus Ergosterinen mit kleinen Mengen „Harz“.

Die behaarte Hirschtrüffel, *Elaphomyces hirtus*, ist von Issoglio[2]) untersucht worden. Aus dem Ätherextrakt des Peridiums bleibt bei Wiederaufnahme mit Äther eine neue sterinähnliche Substanz zurück. Dieses Mykosterin $C_{30}H_{54}O_3$, Schmp. 265°, hat gewisse Ähnlichkeit mit den anderen Phytosterinen; es gibt mit Eisessig und konz. Schwefelsäure in Chloroform eine prächtige Violettfärbung, die zu einem Rotbraun verblaßt und schließlich malvenrot wird. Die meisten anderen Phytosterinreaktionen bleiben jedoch aus. Die Ätherlösung enthielt ein hellgelbes „Fett“.

Der Kartoffelbovist, *Scleroderma vulgare* Fr., gab bei einer Untersuchung von Zellner[3]) in lufttrockenem Zustande etwa 2 % einer sehr zähflüssigen, tiefrotbraunen Masse an Petroläther ab. Der unverseifbare, rotbraune, bei gewöhnlicher Temperatur feste Anteil enthielt kristallisierende Ergosterine und ein amorphes, hellbraunes, indifferentes „Harz“. Der Ätherauszug des Pilzes enthielt freie Fumarsäure und ein braunes „Harz“, woraus Methylalkohol ein Gemisch von mindestens zwei Ergosterinen ergab.

Polysaccum crassipes DC. lieferte nach Zellner[3]) mit Petroläther ein tiefrotbraunes, zähflüssiges Extrakt (Säurezahl 66,8, Verseifungszahl 141,7) mit 31,13 % Unverseifbarem, das aus Ergosterinen und einem rotbraunen „Harz“ bestand. Die isolierten Fettsäuren waren dickflüssig. Der Ätherauszug enthielt hauptsächlich ein Ergosteringemisch, Schmp. 145° bis über 160°.

Bamberger und Landsiedl[4]) extrahierten zerschnittene Boviste (*Lycoperdon Bovista* L.) mit kaltem Alkohol und kochten die Rückstände mit 96 %igem Alkohol aus. In dem zweiten Extrakt fanden die Verfasser cholesterinähnliche Produkte, von denen zwei zur Gruppe des Ergosterins

---

1) Zellner, Monatsh. f. Chem. 1917, **38**, 319. — 2) Issoglio, Gazz. chim. ital. 1917, **47**, 31. — 3) Zellner, Monatsh. f. Chem. 1918, **39**, 603. — 4) Bamberger u. Landsiedl, Monatsh. f. Chem. 1905, **26**, 1109.

gehörten; sie kristallisierten aus Alkohol in sechsseitigen Blättchen, aus Äther in Nadeln, die bei 158⁰—159⁰ bzw. 163,5⁰—164⁰ schmolzen.

Ikeguchi[1]) erhielt aus einem Bovist, *Lycoperdon gemmatum* Fl. dan., eine Sterinmasse $(C_{10}H_{16}O)_x$, die aus Chloroform mit 1 aq. in Nadeln kristallisierte: Schmp. 283⁰—284⁰. $[\alpha]_D = -65{,}2^0$ (0,5496 g wasserfrei in 15,75 ccm Chloroform). Die Masse gibt Liebermanns, Liebermann-Burchards und Salkowskis Reaktion und mit Brom in Chloroformlösung $(C_{10}H_{16}O)_3Br_2$. Da die Substanz nur sehr schlecht mit Saponin reagierte, wird wohl ein Gemenge von Ergosterinestern vorgelegen haben. Tatsächlich fanden auch Goris und Mascré[2]), daß das Unverseifbare sowohl bei *Lycoperdon gemmatum* als auch bei der gewöhnlichen *Lycoperdon Bovista* L. aus einem Gemisch von Ergosterin und Fungisterin bestand.

Das Ätherextrakt aus untergäriger Bierhefe, *Saccharomyces cerevisiae*, beträgt nach Hinsberg und Roos[3]) 2,3—2,8 % von der Trockensubstanz. Verseifen mit wässeriger 10 %iger Kalilauge ergab nach 15 Min. und Ausschütteln mit Äther etwas Cholesterin, während die alkalische Flüssigkeit Kaliseifen und Glyzerin (das die Verf. jedoch nicht nachweisen konnten!) enthielt. Aus den Seifen wurden einige Säuren isoliert: $C_{15}H_{30}O_2$, Schmp. 55⁰—57⁰, $C_{33}H_{64}O_4$ oder $C_{30}H_{58}O_4$, Schmp. 45⁰ (gab ein Dibromid $C_{33}H_{64}O_4Br_2$), $C_{12}H_{22}O_2$ (flüssig, Kp_{12} 130⁰—150⁰), $C_{18}H_{34}O_2$ (soll identisch mit Ölsäure sein). Das Cholesterin war ein Gemisch von zwei Sterinen wovon das eine bei 159⁰, das andere bei 145⁰—148⁰ schmolz. Diese Untersuchung bietet ein typisches Beispiel, wie man ein Wachs nicht untersuchen soll!

Neville[4]) hat diese Untersuchung nachgeprüft und die Säure $C_{18}H_{34}O_2$ und das Cholesterin, Schmp. 145⁰—147⁰, sowie die Säure $C_{15}H_{30}O_2$, für welche jedoch jetzt der Schmp. 59⁰ angegeben wird, wiedergefunden. Außerdem konnte der Verf. Arachinsäure und eine neue, ungesättigte Säure $C_{18}H_{32}O_2$ (gibt bei Oxydation mit Permanganat $C_{17}H_{31}(OH)_4 \cdot COOH$ in seidenen Kristallen, Schmp. 156⁰, die in heißem Alkohol und Eisessig löslich, in anderen Lösungsmitteln unlöslich waren) nachweisen. Die Säuren $C_{33}H_{64}O_4$ und $C_{12}H_{22}O_2$ sowie das Cholesterin, Schmp. 145⁰—147⁰, konnten nicht wiedergefunden werden.

Wie den Bakterienwachsen, scheinen auch den Hefewachsen starke antibakterielle Eigenschaften eigentümlich zu sein. Böhringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim fabrizieren ein hierher gehörendes Präparat, Cerolin oder Ceridin[5]) als Abführmittel und als Hefeersatz bei der Behandlung von verschiedenen Hautkrankheiten. Es soll nach Roos und Hinzberg[6]) sehr schöne Heilerfolge zeitigen.

Cerolin wird in etwa 3 % Ausbeute aus Hefe gewonnen und enthält neben wenig ätherischem Öl hauptsächlich freie Fettsäuren und Cholesterinkörper; es bildet halb- oder zähflüssige Massen von gelblich-bräunlicher Farbe und schwachem Hefegeruch.

Schließlich mag hier noch erwähnt werden, daß Keegan[7]) aus der ge-

1) Ikeguchi, Ztschr. f. physiol. Chem. 1914, **92**, 257. — 2) Goris u. Mascré, Compt. rend. 1911, **153**, 1082. — 3) Hinsberg u. Roos, Ztschr. f. physiol. Chem. 1903, **38**, 1. — 4) Neville, Biochem. Journ. 1913, **7**, 341. — 5) Fol. Therap. 1908, Nr. 2. — 6) Roos u. Hinzberg, Wien. klin. Wochenschr. 1902, Nr. 31. — 7) Keegan Chem. News 1916, **114**, 74.

trockneten Flechte, *Parmelia saxatilis*, mit siedendem Benzol 0,8 % einer weißen, wachsartigen, ergosterinhaltigen Masse erhielt.

118. Platanenwachs.

Befreit man nach Stähelin und Hofstetter[1]) das ätherische Extrakt der Rinde von *Platanus acerifolia* Willd. durch Kochen mit verdünnter, wässriger Kalilauge von mitausgelaugtem Farbstoff, so hinterbleibt ein gelblichweißes Wachs, Schmp. etwa 180°. Das Wachs ist geruch- und geschmacklos, wird durch wässrige Kalilauge nicht verseift und verbrennt beim Erwärmen und Anzünden mit rußender Flamme und starkem, würzigen Geruch ohne Asche zu hinterlassen. Näher untersucht wurde der Körper nicht, aber unverkennbar liegt eine Cholesterinsubstanz vor.

119. Polygonumwachse.

Aus russischem, getrockneten Flohknöterich (*Polygonum persicaria* L.) erhielt Horst[2]) durch Extraktion mit Petroläther und Abtreiben des ätherischen Öles (0,053 %) mit Wasserdampf 1,92 % Wachs, das aus Ölsäurephytosterylester, freiem Phytosterin und freien Fettsäuren, darunter Ölsäure und einer bei 55° schmelzenden Säure bestand. Durch Extraktion des mit Petroläther erschöpften Krautes mit Äther konnte noch ein „Harz" gewonnen werden.

Zu ähnlichen Resultaten kam auch Lebbin[3]) bei der Untersuchung von gemeinem Vogelknöterich (*Polygonum aviculare* L.). Er fand in:

Tabelle 78.

	Aschefreies Wachs	Aschefreies Harz
Weidemannschem Tee (*Pol. avicul.*) .	0,674 %	1,14 %
Russischem Kraut	0,567 „	1,05 „
Deutschem Kraut	0,801 „	1,60 „

Aus *Polygonum cuspidatum*, einem in Indien, China und Japan als Arznei benutzten Knöterich, der in Deutschland als Zierpflanze angepflanzt wird, hat A. G. Perkin sen.[4]) in dem Alkoholextrakt der Wurzelrinde außer Emodin und zwei Glykosiden auch einen Wachskörper, $C_{18}H_{28}O$, isoliert, der mit dem Morindawachs (s. S. 522) identisch sein soll.

120. Primulawachs.

Nach Keegan[5]) entzieht siedendes Benzol den Blättern von *Primula vulgaris* 2,6 % einer weißen, wachsartigen Masse. Die Blüten enthielten 1,7 % Wachs mit Carotin und wenig „Harz".

121. Protozoenwachs.

Die Coccidien von *Goussia Gadi* aus den Schwimmblasen der Dorscharten *Gadus virens* und *G. aeglefinus* enthielten nach Panzer[6]) 3,55 % „Fett" mit 35,77 % Unverseifbarem. Das Unverseifbare enthielt nur 2,87 % freies Cholesterin, während 26,30 % als Ester vorhanden waren

1) Stähelin u. Hofstetter, Ann. 1844, **51**, 74. — 2) Horst, Chem.-Ztg. 1901, **25**, 1055. — 3) Lebbin, Med. Woche 1903, **4**, 235, 384. — 4) Perkin, Journ. chem. soc. 1895, **67**, 1084. — 5) Keegan, Chem. News 1916, **114**, 74. — 6) Panzer, Ztschr. f. physiol. Chem. 1913, **86**, 33.

und außerdem noch 6,60 % andere Alkohole nachgewiesen werden konnten. Das Unverseifbare gab in Chloroform mit Eisessig und Schwefelsäure zunächst eine rotbraune Färbung, die nach einer Stunde über Olivgrün in Smaragdgrün überging. Das „Fett" zeigte die Säurezahl 35,89, Verseifungszahl 145,60 und Jodzahl 100,5. Das durchschnittliche Molekulargewicht der freien Fettsäuren betrug 234,4 und ihre Jodzahl 116,2.

122. Prunuswachs.

Aus dem alkoholischen Extrakt der lufttrockenen Blätter von *Prunus serotina* Ehrh. erhielten Power und C. W^son Moore[1]) ein dunkelgefärbtes Harz. Im Petrolätherextrakt dieses Harzes konnten nachgewiesen werden: freie und veresterte Linol-, Linolen-, Palmitin- und Stearinsäure, Pentatriakontan $C_{35}H_{72}$, Schmp. 74°—75°, Hentriakontan $C_{31}H_{64}$, Schmp. 68°—69°, Cerylalkohol und etwas Ipuranol.

123. Quebrachowachs.

Die Rinde von *Aspidosperma Quebracho* aus Argentinien, die den Quebrachogerbstoff liefert, wurde von O. Hesse[2]) untersucht. Er erhielt durch Extraktion mit Äther und Umkristallisieren aus möglichst wenig Alkohol ein neues Phytosterin, das Quebrachol: $C_{20}H_{34}O + H_2O$.

Es bildet farblose, an der Luft rasch verwitternde Blättchen, Schmp. 125°, $[\alpha]_D^{15°} = -29{,}3°$ (p = 4 % in Chloroform) und scheint unverändert destillierbar zu sein. Es gab mit Schwefelsäure (1,74) Cholesterinreaktion und mit siedendem Acetanhydrid ein Acetat, Schmp. 115°, das wasserfrei kristallisiert und schwerer löslich als der freie Alkohol ist. Hier wie beim Cinchona- und Cupreawachs wurde die Untersuchung der in Alkohol schwerer löslichen, harzigen Anteile versäumt, obgleich man das eigentliche Wachs (die Wachsester) gerade in diesen Anteilen vermuten muß.

124. Rebenwachse.

Das Wachs aus den verschiedenen Teilen der Weinrebe (*Vitis vinifera* L.) ist schon öfter Gegenstand von eingehenden Untersuchungen gewesen, aber hier, wie bei den Feigenwachsen, geben die Untersuchungen sehr verschiedene, teilweise sogar einander widersprechende Resultate.

Rebenblätterwachs.

Der Wachsüberzug der Rebenblätter ist nur von Etard[3]) untersucht worden, der das Wachs aus im Juli gepflückten, frischen Blättern durch Abspülen mit Schwefelkohlenstoff in einer Ausbeute von 3,7 % gewann. Das Wachs besteht aus einem Estergemenge von zwei Cholesterinalkoholen, Vitoglykol und Vitol, mit Palmitinsäure und mehreren nicht untersuchten, ungesättigten Säuren.

Durch wiederholtes Behandeln mit kaltem Alkohol konnte das Wachs in zwei Anteile zerlegt werden, von denen der leichter lösliche außer freien Fettsäuren (vielleicht auch einer Spur Glyzeriden) hauptsächlich die Ester des Vitoglykols enthielt. Dieses Glykol, $C_{23}H_{44}O_2$, bildete farblose, in Lauge unlösliche Kristalle. Der in kaltem Alkohol unlösliche Anteil des Wachses wurde in Benzollösung mit Tierkohle entfärbt und aus Essigester umkristallisiert; das so erhaltene Vitol, $C_{17}H_{34}O$, war farblos, schmolz bei 74°, siedete fast ohne Zersetzung gegen 300° und gab die Cholesterinreaktion mit Schwefelsäure. Bei der schweren Verseifbarkeit dieser

1) Power u. Moore, Journ. chem. soc. 1910, **97**, 1099. — 2) Hesse, Ann. 1882, **211**, 272. — 3) Etard, Compt. rend. 1892, **114**, 364.

Ester und dem sehr niedrigen Schmelzpunkt muß man annehmen, daß das Vitol noch Fettsäureester enthalten hat, wodurch der Gehalt an Wasserstoff zu hoch gefunden wurde.

Traubenwachs.

Auch der „Reif" der Trauben selbst wurde zuerst von Etard[1]), und zwar an weißen, französischen Trauben untersucht.

Diese wurden mit kaltem Schwefelkohlenstoff abgespült und die Lösung verdunstet; der Rückstand bestand aus einem Gemenge von Chlorophyll, freien Fettsäuren (Palmitinsäure) und Estern eines Cholesterols, Oenokarpol, $C_{26}H_{39}(OH)_3 + H_2O$, das aus Äther in langen Nadeln, Schmp. 304°, kristallisierte. Die ätherische Lösung zeigte starke Rechtsdrehung (+60,8°).

W. Seifert[2]) extrahierte amerikanische Trauben mit Chloroform und zerlegte das erhaltene Wachs durch kalten Alkohol in zwei Teile. Den leichter löslichen Anteil nennt er Vitin. Der vom Vitin befreite Wachskörper bestand nach oberflächlicher Prüfung aus der Palmitinsäure, der Cerotinsäure und dem Ceryl- und dem Myricylalkohol ähnlichen Stoffen (?).

Das Vitin $C_{20}H_{32}O_2$ war leicht in Chloroform oder heißem Alkohol, schwerer in Äther, Benzol oder kaltem Alkohol löslich. Eigentümlicherweise soll es, wenn auch nur sehr schwer, in Soda- oder Alkalilauge (dann wohl kolloidal) löslich sein. $[\alpha]_D = +59{,}87°$ (in Alkohol). Es schmolz unter vorangegangener Bräunung und Sinterung unscharf (250°—255°) und gab die Liebermannsche Cholesterinreaktion (purpurrote bis tiefblauviolette Färbung).

Zu einem gänzlich anderen Resultat kam Blümel[3]) bei der Untersuchung von dem „Duft" oder „Reif" von deutschen, allerdings ausgepreßten, also arg verletzten Trauben, wobei er durch Extraktion mit Äther 1,55—1,6 % einer neutralen, grünlichweißen Wachsmasse, Schmp. 70°—73°, erhielt.

Das in Wasser unlösliche Wachs wurde von heißem Alkohol oder Äther leicht gelöst (kann also nicht viel Glyzeride enthalten haben!) und reagierte in alkoholischer Lösung neutral. Zur Reinigung wurde es in kochendem 95%igem Alkohol gelöst und nach Erkalten das Ausgeschiedene aus Äther umkristallisiert. Es gab, wie schon Wiesner gefunden hatte, die Akroleïnreaktion des Glyzerins, mußte also Glyzeride enthalten. Das daraus dargestellte Säuregemisch, das durch fraktioniertes Fällen mit alkoholischer Magnesiumacetatlösung zerlegt wurde, bestand aus Stearin-, Palmitin-, Laurin-, Myristin-, Pelargon- und Oenanthylsäure.

Die Widersprüche in diesen drei Untersuchungen dürften nur scheinbare sein. Das Oenokarpol und das Vitin sind vermutlich identisch, enthalten aber verschiedene Verunreinigungen. Von der Bereitungsweise des Oenokarpols dürften Wachsalkohole in sehr geringer Menge vorhanden sein; das Vitin dagegen ist durch seine Gewinnungsweise frei von Wachsalkoholen, dürfte aber zum großen oder größten Teil aus Cholesterinestern bestehen, was seinen niedrigen Schmelzpunkt und sein niedriges Drehungsvermögen erklärt. Die Widersprüche zwischen den beiden ersten und der Arbeit von Blümel werden dadurch erklärt, daß durch den Äther aus den verwendeten „ausgepreßten" Trauben aus dem Beereninnern und den Kernen Fett aufgenommen wurde.

Das Traubenwachs wird also wahrscheinlich enthalten: Spuren von freien Fettsäuren, viel Ester von Oenokarpol mit Fettsäuren, viel Ester von Wachsalkoholen mit hochmolekularen Fettsäuren und vielleicht etwas Fett. Ob das Vitoglykol des Blätterwachses mit dem Oenokarpol des Traubenwachses identisch ist, läßt sich bei den spärlichen Angaben über das Glykol nicht entscheiden. Auffallend ist die Ähnlichkeit des Vitols im Blätterwachs mit Seiferts „reinem Traubenwachs", aber auch hier sind die Angaben zu knapp. Das Oenokarpol bzw. Vitin kann vielleicht

---

1) Etard, Compt. rend. 1892, **114**, 232. — 2) Seifert, Monatsh. f. Chem. 1893, **14**, 719. — 3) Blümel, Ztschr. f. Nahrungsm., Hygiene u. Warenk. usw. 1898, S. 139.

auch ein durch Phytosterin mehr oder weniger verunreinigtes Phytosteringlukosid sein, besonders der hohe Schmelzpunkt würde dadurch erklärt werden.

125. Resedawachs.

Buchner[1]) weist darauf hin, daß das durch Extraktion der Blüten von *Reseda odorata* L. mittels Äthers erhaltene, ätherische Resedaöl von beigemengtem Wachs ganz dicklich sei. Das durch Petrolätherextraktion im großen gewonnene, ätherische Resedaöl, das von Roure, Bertrand Fils in Grasse (Südfrankreich) in den Handel gebracht wird, ist grün gefärbt, fest und spröde. Auch die Petrolätherextrakte (Essences concrèts) dieser Firma sowie die von Heine & Co. in Leipzig aus Cassie, Orangenblüten, Ginster, Hyazinthen, Jasmin, Jonquille, Mimose, Narzisse, Gartennelke, Rose, Tuberose und Parmaveilchen sind wegen ihres großen Wachsgehaltes fest und hart. Daß das Irisextrakt (Veilchenwurzelöl) fest ist, ist ja allgemein bekannt, doch besteht der feste Körper fast nur aus Myristinsäure. Die Zusammensetzung der Blütenwachse ist bis jetzt unbekannt, doch bestehen sie vermutlich aus Cholesterinestern. Daß Dieterich (s. S. 499 u. 506) niedrige Verseifungszahlen in seinen durch Destillation gewonnenen Blütenwachsen fand, kann auf einem Gehalt an hochmolekularen Cholesterinestern neben Paraffinen beruhen.

126. Rhamnuswachs.

Die als Cascara Sagrada bekannte Rinde von *Rhamnus purshiana* enthält nach Jowett[2]) u. a. auch ein Fett und einen Wachskörper, die insofern von Interesse sind, als beide Ester der Arachinsäure enthalten. Das Fett enthielt hauptsächlich freie Arachinsäure, wahrscheinlich auch Glyzeride von Arachin-, Myristin- und Linolsäure, aber weder Palmitin noch Oleïn. Das Wachs bestand aus dem Arachinsäureester eines neuen Cholesterols, Rhamnol.

Das Rhamnol, $C_{20}H_{34}O$, Schmp. 135°—136° und $[\alpha]_D^{22}$ —31° (n = 4,296 % in Chloroform), ist wenig löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Eisessig, leicht dagegen in Äther, Benzol und Chloroform. Jowett betrachtet das Rhamnol als identisch mit dem von Power und Lees[3]) aus dem fetten Öle der Kô-sam-Samen (*Brucea sumatrana* Roxb.) isolierten Alkohol vom Schmp. 130°—133° und $[\alpha]_D^{23} = -37{,}7°$, vielleicht auch mit Hesses Quebrachol (s. S. 531). Das Rhamnolacetat bildet aus Alkohol Kristalle vom Schmp. 117°.

Aus der offizinellen Rinde des Kreuzdorns, *Rhamnus cathartica* L. haben Tschirch und Bromberger[4]) das Rhamnosterin $C_{13}H_{28}O_2$ isoliert; es stellt aus Alkohol umkristallisiert mikroskopische Stäbchen dar, Schmp. 83°—85°, und soll unverseifbar sein (?).

127. Rheumwachs.

Vgl. Veronicawachs S. 543!

128. Rhuswachs.

Das Japanwachs wird aus den Samen von *Rhus succedanea,* dem Wachsbaum oder Wachssumach, nach anderen auch von *Rh. vernicifera,*

---

1) Buchner, Arch. d. Pharm. **8**, 70. — 2) Jowett, Chem. Centralbl. 1905, **76**, I, 388. — 3) Power u. Lees, Pharm. Journ. 1903, [4] **17**, 183; Yearb. of Pharm. 1903, S. 503. — 4) Tschirch u. Bromberger, Arch. d. Pharm. 1911, **249**, 218.

dem Japanlackbaum oder Firnissumach oder *Rh. silvestris,* dem Waldsumach gewonnen und ist bekanntlich kein Wachs, sondern ein Fett (vgl. Bd. II, S. 65). Das Unverseifbare des Japanwachses (etwa 0,7 %) ist dagegen ein wahres Wachs. Matthes und Heintz[1]) schildern dieses als eine gelbbraune, eigentümlich riechende, salbenartige Masse mit der Jodzahl 36,25. Aus 69 g Unverseifbarem wurde erhalten: 5 g Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$, Schmp. 88°, 1 g Phytosterin $C_{27}H_{44}O + H_2O$ (weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 139°; $[\alpha]_D = -22{,}11°$; J.-Z. 61,81; Acetat: Schmp. 126°; Propionat: Schmp. 114°), 0,3 g Cerylalkohol $C_{26}H_{54}O$, Schmp. 79° und ein gesättigter Alkohol $C_{19}H_{40}O$ (Blättchen aus Petroläther, Schmp. 65°, gab keine Phytosterinreaktion, wohl aber ein Acetat, Schmp. 41°), sowie zu über 60 % ungesättigte, flüssige Produkte, die fast dieselben Phytosterinreaktionen wie das freie Phytosterin gaben (Phytosterinester?).

129. Rudbeckiawachs.

Heyl und Hart[2]) haben die lufttrockene Wurzel von *Rudbeckia (Brauneria) angustifolia* untersucht. Ligroin löste 0,77 %, Äther 1,2 % und Alkohol 19,7 %. Bei der Wasserdampfdestillation der letzteren Lösung schied sich ein Harz aus. Aus diesem extrahierte Ligroin ein Gemenge von etwas Fett und Phytosterinen, durch dessen Verseifung Öl-, Linol-, Cerotin- und Palmitinsäure sowie zwei Phytosterine $C_{27}H_{46}O$ erhalten wurden. Das eine Sterin, Schmp. 154,5°—156,5°, $[\alpha]_D^{20} = -42{,}2°$ (0,3446 g in 20 ccm Chloroform) gab ein Acetat in Platten, Schmp. 131,5° bis 132°. Das zweite, Schmp. 136°—137°, gab ein Acetat in Nadeln, Schmp. 118°—120°. Äther löste dann aus dem Harz ein Phytosterolin, $C_{33}H_{56}O_6$, Schmp. 280°—290° (Zersetzung), das ein Tetraacetat vom Schmp. 163° bis 164° gab.

130. Rübenwachs.

Das Rohfett von trockenen Rüben (*Beta vulgaris* L., Mangold) lieferte nach Allen Neville[3]) bei der Hydrolyse 8,7 % Palmitinsäure, 31,6 % Ölsäure, 18,6 % Erukasäure, sowie kleine Mengen zweier neutraler Stoffe. Das eine war ein Phytosterin $C_{31}H_{58}O_2$, weiße Tafeln aus 80 %igem Alkohol, Schmp. 155°; es war unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol und den üblichen organischen Lösungsmitteln, war optisch inaktiv und addierte Brom. Die zweite Substanz: $C_{29}H_{45}O_2$, Schmp. 120 bis 122°, absorbierte ebenfalls Brom.

131. Ruelliawachs.

Peckolt[4]) fand in der frischen Wurzel der Acanthacee *Ruellia tomentosa* Lind. (*Dipteracanthus tomentosus* N. ab E.) aus Brasilien 0,123 % festes Fett, 0,053 % „Harz" und 0,033 % Harzsäure. Die frischen Blätter enthielten 0,25 % festes Fett, 0,73 % „Harz" und 0,55 Proz. Harzsäure.

1) Matthes u. Heintz, Arch. d. Pharm. 1910, **247**, 650. — 2) Heyl u. Hart, Journ. amer. chem. soc. 1915, **37**, 1769. — 3) Neville, Journ. chem. soc. 1912, **101**, 1101. — 4) Peckolt, Ber. d. pharm. Ges. 1912, **22**, 388.

132. Rumexwachs.

Tutin und Clever[1]) behandelten das alkoholische Extrakt von *Rumex Ecklonianus* mit Wasserdampf, extrahierten das erhaltene grüne Harz mit Petroläther und die Petrolätherauszüge mit wässeriger Ammoniumkarbonatlösung, die Emodinmethyläther aufnahm. Bei der darauffolgenden Extraktion der Petrolätherlösung mit Pottaschelösung gingen Fettsäuren und ein wahrscheinlich als saurer Ester vorhandenes Phytosterol $C_{20}H_{34}O + H_2O$ (farblose Tafeln aus Essigester + verdünntem Alkohol, Schmp. 134⁰, wahrscheinlich identisch mit Rhamnol, siehe unter Rhamnuswachs) in Lösung. Kalilauge entzog der Petrolätherlösung dann Chrysophansäure; die zurückbleibenden neutralen „Harze" ergaben nach der Hydrolyse Cerylalkohol, etwas Ipuranol und Palmitin-, Stearin-, Linol-, Isolinolen- und Ölsäure.

Die getrockneten Blätter von der blutroten Ampfer, *Rumex sanguineus* L., enthielten nach Keegan[2]) 2 % eines Gemisches von viel Wachs und etwas Carotin.

133. Sapotaceenwachse.

Die Familie der Sapotaceen umschließt unsere wichtigsten Guttaperchalieferanten. Die Guttapercha (Getah pertcha, malajisch = Milchsaft von Sumatra) ist wie das Kautschuk ein eingetrockneter Milchsaft und enthält wie dieses stets mehr oder weniger „Harze". Auch hier dürften die „Harze' wohl Cholesterin- und Cholesterinestergemische sein, und wenn unsere Kenntnisse dieser Substanzen noch sehr unzulänglich sind, so ist das in erster Linie auf die schon oft betonte Tatsache zurückzuführen, daß diese Ester häufig der Verseifung außerordentlichen Widerstand entgegensetzen. Die wichtigsten zu dieser Familie gehörenden Kautschuklieferanten[3]) sind Arten der Geschlechter: *Palaquium, Payena, Bassia, Achras, Mimusops, Sideroxylon* und *Butyrospermum.*

Kent[4]) war der erste, der in der Guttapercha einen in Alkohol, Äther und Terpentinöl löslichen, gelben „Harzkörper" auffand, und fast gleichzeitig konstatierte Soubeiran[5]), daß die Guttapercha aus einem unlöslichen Kohlenwasserstoff (die „reine Guttapercha"), Extraktivstoffen, Säuren, Eiweiß, einem alkohollöslichen und einem in Alkohol unlöslichen „Harz" bestand. Adriani[6]) fand in der Guttapercha ein in kaltem Alkohol lösliches „Harz" und ein erst in siedendem Alkohol lösliches, „wachsähnliches, weißes Fett". Arppe[7]) stellte aus Guttapercha vier amorphe und zwei kristallisierte Harze dar. Payen[8]) erhielt dasselbe Resultat wie Adriani, er nannte als erster den in kaltem Alkohol löslichen Teil Fluavil, den aus siedendem Alkohol beim Erkalten auskristallisierenden Teil Alban. Für zwei solche Albane stellte v. Baumhauer[9]) die Formeln $C_{20}H_{32}O$ und $C_{20}H_{32}O_2$ auf, und zu ähnlichen Resultaten kam Oudemans[10]).

Tschirch und Oesterle[11]) haben dann eingehend das Harz aus einer Handelsguttapercha von Sumatra untersucht. Die Guttapercha von Sumatra stammt von verschiedenen Bäumen, vor allem von *Palaquium oblongifolium*

---

1) Tutin, Clever, Journ. chem. soc. 1910, **97**, 1; Chem. News 1910, **101**, 10. — 2) Keegan, Chem. News 1916, **114**, 74. — 3) Ausführliche Aufzählung in Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen, S. 204. — 4) Kent, Edinb. new philosoph. Journ. 1845, **39**, 238. — 5) Soubeiran, Journ. de pharm. 1848, **11**, 17. — 6) Adriani, Jahresb. d. Chem. 1850, S. 520. — 7) Arppe, Öfvers. af kungl. svenska Vetensk.-Akad. Förhandl. 1850, **7**, 77; Journ. f. prakt. Chem. 1851, **53**, 171. — 8) Payen, Compt. rend. 1852, **35**, 109. — 9) v. Baumhauer, Journ. f. prakt. Chem. 1859, **78**, 277. — 10) Oudemans, Rép. Chim. appliq. 1859, **1**, 455. — 11) Tschirch u. Oesterle, Arch. d. Pharm. 1892, S. 653; Oesterle, Inaug.-Diss., Bern, 1892.

(*Isonandra Gutta v. oblongifolia* de Vr., *Dichopsis oblongifolia* Burck), *Pal. borneense* Burck, *Pal. Treubii* Burck und *Pal. Treubii v. parvifolium* Burck, *Payena Leerii* (*Keratophorus Leerii* Hask.) und anderen *Palaquium*- und *Payena*-Arten. Gewöhnlich ist die Handelsware ein Gemisch von Milchsäften mehrerer Arten, so daß man nicht in der Lage ist, genau die Stammpflanze anzugeben. Daraus erklärt sich, daß Tschirch und Oesterle in einer Probe Guttapercha ein α-Sumalban in schmalen, farblosen Blättchen, Schmp. 227° bis 228°, und ein β-Sumalban in kleinen Sphäriten, Schmp. 152°, in einer anderen Probe wieder β-Sumalban und ein γ-Sumalban, ebenfalls Sphäriten, aber vom Schmp. 142° fanden.

Später haben Tschirch und O. Müller[1]) gezeigt, daß das α-Sumalban wahrscheinlich Lupeolzimtsäureester, Schmp. 210°, das β-Sumalban ein ähnlich zusammengesetzter β-Sumalbaresinolzimtsäureester, Schmp. 150° bis 151°, und das γ-Sumalban ebenfalls ein γ-Sumalbaresinolzimtsäureester, Schmp. 142°, sei, dessen γ-Sumalbaresinol $C_{40}H_{64}O_2$ bei 171° schmolz. Auch das Sumafluavil bestand aus Zimtsäureester, dessen Alkohol jedoch ein wirklicher, nicht kristallisierender Harzalkohol war.

Ramsay, Chick und Collingridge[2]) erhielten aus einer Sumatraguttapercha ein in Nadeln kristallisierendes Alban $C_{34}H_{52}O_2$, Schmp. 201°—204°, und ein amorphes Alban $C_{34}H_{56}O_2$, Schmp. 190°—197°.

Van Romburgh[3]) hat eine Handelsguttapercha von Neu-Guinea untersucht; er konnte als erster nachweisen, daß in dem dabei isolierten Alban ein Zimtsäureester vorlag, und zwar α-Amyrincinnamat, Schmp. 122°. Aus einer minderwertigen Handelsguttapercha konnte er zwei Albane isolieren, Schmp. 145° bzw. 242° (korr.). Beide waren Zimtsäureester; der Alkohol der höherschmelzenden Verbindung hatte die Zusammensetzung C: 83,35 %, H: 11,65 %, schmolz bei 210° und gab ein Cinnamat, Schmp. 237°. Diese Präparate scheinen nicht ganz rein gewesen zu sein, wahrscheinlich enthielt das höherschmelzende Präparat in der Hauptsache Lupeolcinnamat (Schmp. 237°). Aus Guttapercha von *Palaquium calophyllum* erhielt van Romburgh ebenfalls zwei Albane, von denen das eine unscharf bei 145° schmolz, das andere, Schmp. 228°, ein Zimtsäureester war und bei der Hydrolyse einen bei 210° schmelzenden Alkohol gab, also wohl in der Hauptsache wieder aus Lupeolcinnamat bestand. Auch die Albane aus *Palaquium Treubii* sollen nach van Romburgh Zimtsäureester enthalten; nach Tschirch und Schereschewski[4]), die zwei Muster dieser Guttaperchasorte untersuchten, ist Zimtsäure in diesen Albanen jedoch nicht nachzuweisen; sie vermuten vielmehr, daß das von Jungfleisch und Leroux[5]) aus dieser Sorte isolierte Paltreubin aus β-Amyrinacetat bestand. Ebenso haben sowohl van Romburgh wie Tschirch und Schereschewski nachgewiesen, daß die Albane der Guttapercha aus *Payena Leerii* keine Zimtsäureester enthalten; dagegen konnten van Romburgh und Cohen[6]) aus diesen Albanen β-Amyrinacetat, Schmp. 234°—235°, isolieren. Aus *Palaquium Sumpfianum* isolierten Tschirch und O. Müller[7]) etwa 30 %

1) Tschirch u. Müller, Arch. d. Pharm. 1905, **243**, 133. — 2) Ramsay, Chick u. Collingridge, Journ. Soc. chem. Ind. 1902. — 3) v. Romburgh, Ber. 1904, **38**, 3440. — 4) Tschirch u. Schereschewski, Arch. d. Pharm. 1905, **243**, 358. — 5) Jungfleisch u. Leroux, Compt. rend. 1906, **142**, 1218. — 6) v. Romburgh u. Cohen, Kongl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Januar 1906. — 7) Tschirch u. Müller, Arch. d. Pharm. 1905, **243**, 114.

Albane; das in Nadeln kristallisierende α-Guinalban, Schmp. 171°, war nur in sehr geringer Menge vorhanden und hatte die Zusammensetzung C: 85,59 %, H: 11,72 %, was etwa der Formel $C_{42}H_{70}O$ entsprechen würde (Lupeolpalmitat?). Das β-Guinalban $C_{22}H_{32}O$, Schmp. 139°, kristallisierte in glänzenden Schüppchen und gab bei der Hydrolyse Zimtsäure und ein in Nadeln kristallisierendes β-Guinalbaresinol, das bei 104° sinterte und bei 107° schmolz. Das γ-Guinalban schließlich bildete Sphäriten, Schmp. 111°, und bestand aus dem Zimtsäureester eines γ-Guinalbaresinols $C_{26}H_{44}O$ (Analyse stimmt sehr schlecht), Schmp. 168°. Hillen[1]) schließlich fand in einer Guttapercha von *Palaquium Gutta* (Deutsch-Neuguinea) hauptsächlich Lupeolcinnamat, ein Öl und eine geringe Menge Resen.

Tschirch und Schereschewski[2]) haben dann eine Anzahl Guttaperchasorten auf die Anwesenheit von Zimtsäureestern geprüft; gefunden wurde Zimtsäure in Guttapercha aus *Palaquium calophyllum*, *oblongifolium* (Albaresinol, Schmp. 163°—164°), *Lobbianum*, *Pisang* und *Sumpfianum*, sowie in drei Handelssorten; dagegen war Zimtsäure nicht nachzuweisen in Guttapercha aus *Palaquium Vrieseanum*, *borneense*, *Treubii* (zwei Proben), *Payena Leerii* (zwei Proben), Palam Temboga und einer Getah Pertjah (mit Dammar gefälscht?).

Karite-Guttapercha stammt nach Heckel und Schlagdenhauffen[3]) vom Karite- oder Schibaume, *Bassia Parkii* G. Don. (*Butyrospermum Parkii* Kotschy); sie fanden darin 91,5 % Gutta, 5,5 % Alban und 3 % Fluavil. Ackermann[4]) fand 92 % Gutta, 5,8 % Alban und 2,2 % Fluavil; er glaubt, daß die Handelsprodukte von zwei verschiedenen Bäumen stammen müssen. Frank und Marckwald[5]) fanden nur 25,2 % Gutta und 57,1 % „Harz"; sie vermuten, daß das Harz Zimtsäure enthält. Fendler fand in Originalproben, die von Kerstling[6]) von *Bassia Parkii* in Lama (Transkarágebiete) gesammelt worden waren, nur 15—26,5 % Gutta und 50,5—78,5 % Harz; sämtliche von Fendler untersuchten Proben (6) enthielten Zimtsäureester. Nach Obach[7]) enthält auch der Milchsaft von *Bassia latifolia* Roxb. (Mowrahguttapercha von Malabar) und von *Bassia elliptica* Dalzell hauptsächlich Harz und nur etwa 14 % reine Gutta.

Balata, der wichtigste Guttaperchaersatz, stammt nach Greshoff[8]) vom Kugelbaum, *Mimusops globosa*, Gaertn. (*M. Balata* Crueg., Bullet-, Bullytree, Bolletrie), der im nördlichen Südamerika, Guyana, Venezuela, auf Jamaika, Trinidad und den anderen Antillen heimisch ist, und dessen Milchsaft besonders in Britisch- und Holländisch-Guyana auf Balata verarbeitet wird. Balata- oder Surinam-Guttapercha enthält nach Obach[7]) 34,6 bis 40,3 % Harz und 41,5—43,5 % Gutta, nach Tschirch und Schereschewski[9]) 41,5 % Harz und 45,3 % Gutta, nach Surie[10]) endlich

1) Hillen, Arch. d. Pharm. 1913, **251**, 94; Üb. Kautschuk- u. Guttapercha-Harze, Bern 1913, 79. — 2) Tschirch u. Schereschewski, Arch. d. Pharm. 1905, **243**, 358. — 3) Heckel u. Schlagdenhauffen, Compt. rend. 1885, **101**, 1069. — 4) Ackermann, Caoutchouc et Gutta-Percha, 1905, **2**, 133. — 5) Frank u. Marckwald, Gummi-Ztg. 1904, **19**, 167. — 6) Kerstling, Notizbl. d. bot. Gart. Berl. 1906, **4**, 213; vgl. Engler, ebenda 166. — 7) Obach, Die Guttapercha. Dresden, 1899. — 8) Greshoff, nach Tschirch, Die Harze, usw. 2. Aufl., S. 956. — 9) Tschirch u. Schereschewski, Arch. d. Pharm. 1905, **243**, 358. — 10) Surie, Pharm. Weekbl. 1902, **39**, 1017.

40,6—43,6 % Harz und 48,2—49,5 % Gutta. Nach Obach bildet das Harz eine weiche, hellgelbe bis hellbraune Mischung aus etwa 2 Teilen Alban und 3 Teilen Fluavil, nach Surie dagegen war es eine feste, braune, durchsichtige Masse, die erst beim Umlösen aus Methylalkohol fast weiß erhalten wurde. Tschirch und Scherеschewski (l. c.) erhielten aus dem Alban ein nadelförmiges α-Balalban, Schmp. 230°—231°, und ein in rhombischen Täfelchen kristallisierendes β-Balalban, Schmp. 108°—109°; das letztere kristallisierte nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge in Nadeln, Schmp. 116°—117°. Beide Albane waren zimtsäurefrei. Später haben van Romburgh und Cohen (l. c.) das α-Balalban mit dem schon lange bekannten β-Amyrinacetat, Schmp. 235°, identifiziert, und Cohen[1]) fand dann, daß das β-Balalban das Acetat eines neuen Amyrins sei, das in reinem Zustande bei 107°—107,5° schmilzt. Das neue Balamyrin: $C_{30}H_{50}O$ bzw. $C_{30}H_{52}O$ kristallisiert aus verdünntem Aceton in langen Nadeln, Schmp. 115° bis 116°, $[\alpha]_D = +57°$ (0,965 g in 25 ccm Chloroformlösung), und gibt ein Benzoat, Schmp. 120°—122,5°. Außerdem fand Cohen ein drittes Balalban, das wahrscheinlich Lupeolacetat sein dürfte, es kristallisierte in Blättchen, Schmp. 208°—210°.

Die minderwertigen Guttaperchasorten aus *Mimusops alata* Allem. (Brasilien) und *Mimusops Henriquesii* Engl. et Warb. enthalten nach Obach (l. c.) bzw. Warburg[2]) noch mehr „Harze".

Hier mag auch erwähnt werden, daß nach Wagner und Oestermann[3]) das Fett der Djavenüsse (*Mimusops Djave*) aus Kamerun ungewöhnlich viel Unverseifbares, 2,56 %, enthält. Dieses ist kein einheitlicher Körper und besteht aus hellgelben, harzigen Massen, worin freies Phytosterin nicht nachgewiesen werden konnte.

Sehr minderwertig ist auch das hauptsächlich zur Fabrikation von Kaugummi benutzte Chiclegummi, der Milchsaft von *Achras Sapota* L. aus Mexico:

Tabelle 79.

	Prochazka und Endemann[4]) %	Uribe[5]) %	Tschirch und Scherеschewski[6]) %
Feuchtigkeit	—	} 8,2	2,3
Asche	9,5		4,9
Zucker	5,0	9,0	—
Gummi	10,0	6,4	9,0
Guttaähnliches	18,7	17,2	37,3 [7])
Alban	33,8	} 44,8	45,0
Fluavil	22,5		1,5

Taylor[8]) fand in einem gereinigten Produkt 2,2 % Feuchtigkeit, 0,2 % Asche, 82,7 % in Chloroform bzw. 84,7 % in Benzol Lösliches; die Säurezahl war 52, Ester konnten nicht nachgewiesen werden!

1) Cohen, Arch. d. Pharm. 1908, **246**, 510. — 2) Warburg, Tropenpflanzer 1903, **63**, 377. — 3) Wagner u. Oestermann, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1912, **24**, 327. — 4) Prochazka u. Endemann, Pharm. Journ. 1879, **9**, 1045, 1046. — 5) Uribe, Amer. journ. pharm. 1891, 73. — 6) Tschirch u. Scherеschewski, Arch. d. Pharm. 1905, **243**, 378. — 7) Aus Differenz berechnet! — 8) Taylor, Amer. journ. pharm. 1903, 513.

Tschirch und Schereschewski (l. c.) erhielten nur Spuren von α-Chiclalban, $C_{27}H_{40}O$, lange prismatische Nadeln, Schmp. 219⁰—221⁰ (0,02 % Ausbeute), und sehr wenig (0,05 %) γ-Chiclalban $C_{15}H_{28}O$, stark lichtbrechende Sphäriten, Schmp. 86⁰—87⁰. Die Hauptmenge der Albane bestand aus β-Chiclalban (Ausbeute etwa 40 %), das jedoch nicht einheitlich war, sondern in vier Fraktionen zerlegt werden konnte:

	I	II	III	IV
Kristallform	runde Scheiben	runde Scheiben	runde Scheiben	prismatische Nadeln
% C	81,94; 81,42	82,32; 82,25	82,36; 82,65	82,014
% H	13,09; 12,45	12,39	11,42; 11,39	11,204
Schmp.	139⁰—141⁰	142⁰—143⁰	158⁰	158⁰

Zimtsäureester wurden nicht gefunden. Daß aber Ester vorlagen, geht daraus hervor, daß durch Verseifen aus β-Chiclalban ein Alkohol $C_{24}H_{44}O$, Schmp. 152⁰—153⁰ (getrocknet), in langen, feinen Nadeln aus Aceton erhalten wurde. Das Chiclafluavil bestand aus einer spröden, kolophoniumähnlichen Masse, Schmp. 65⁰—66⁰ von der Zusammensetzung C: 77,25 %, H: 12,59 %.

In neuester Zeit haben Bosz und Cohen[1]) diese Substanzen näher untersucht; dabei wurde das α-Chiclalban mit α-Amyrinacetat (Schmp. 224⁰ bis 225⁰, $[\alpha]_D = +75{,}8^0$ in Chloroform, gab ein α-Amyrin, Schmp. 186⁰, $[\alpha]_D^{15} = +83{,}5^0$ für 1,9168 g in 100 ccm Chloroform), das β-Chiclalban mit Gemischen aus Lupeol- und β-Amyrinacetaten und das γ-Chiclalban wahrscheinlich mit β-Cerotinon $C_{56}H_{112}O$ bzw. $C_{57}H_{114}O$, Schmp. 68⁰, identifiziert. Das Chiclafluavil ist ein Gemisch aller dieser Bestandteile.

134. Sarcocaulonwachse.

Die *Sarcocaulon*-Arten (*Geraniaceae*) sind echte Wüstenpflanzen, starr, stachelig und dürr. Das Eigentümlichste dieser in Deutsch-Südwestafrikas Wüsten vorkommenden Sträucher sind die Mäntel aus Wachsharz, womit die Äste und Zweige überzogen sind. Sie bilden förmliche, 1—2 mm starke Panzer, die auch nach dem Tode der Pflanzen bestehen bleiben und teilweise sogar vollständige Lager bilden können (siehe Denhardtit, S. 754). Die beiden häufigsten Arten des Karroo sind *Sarcocaulon Burmanni* und *S. Patersoni*, deren Panzer von Tschirch und Schulz[2]) untersucht wurden. Durch Extraktion mit Petroläther wurde ein Fett herausgelöst. Bei der darauf folgenden Behandlung mit siedendem Alkohol ging ein großer Teil in Lösung; aus der Lösung kristallisierte beim Erkalten ein Wachs ($C_{13}H_{24}O_2$?) aus, während ein Harz in der Mutterlauge zurückblieb. Dieses Harz war kein einheitlicher Körper, denn beim Ausschütteln der Ätherlösung mit Sodalösung ging nur ein Teil in diese über; der Rest konnte durch Natronlauge ausgeschüttelt werden. Eigentümlicherweise waren aber die durch Ansäuern der alkalischen Lösungen wiedergewonnenen Substanzen dann nicht mehr in kaltem Alkohol löslich und zeigten eine mehr wachs- als harzähnliche Beschaffenheit. Nach Bergs Versuchen liegen auch hier Cholesterinester vor.

1) Bosz u. Cohen, Arch. d. Pharm. 1912, **250**, 52. — 2) Tschirch u. Schulz, n. Tschirch, Die Harze usw., 2. Aufl., S. 1095.

Eine neue Art, *Sarcocaulon Curral i* Conral, wurde vor kurzem von Conral[1]) im Süden Madagaskars entdeckt; der von den Eingeborenen Mongy genannte Strauch hat eine leicht entzündbare, nach Weihrauch duftende Rinde, die zu Räucherzwecken benutzt wird. Die 1—2 mm starke Rinde ist sehr brüchig, löst sich leicht von den trockenen Stämmen und Zweigen los und trägt, wie auch bei den anderen Arten, auf der äußeren Oberfläche überall die Spuren von abgefallenen Blättern und Stengeln in Gestalt von ovalen, länglichen, zuweilen perforierenden Vertiefungen. Die außen graue, innen bräunliche Rinde enthält nach Heckel[2]) 28—30 % „Harze", wovon durch kalten Alkohol 16—18 % gelbes, im Geruch an Siambenzoë, nicht an Weihrauch erinnerndes Harz ausgezogen werden; Tetrachlorkohlenstoff zieht dann noch 8—10 % heller gefärbtes, ebenso riechendes „Harz" heraus, wonach Schwefelkohlenstoff noch 2—3 % fast farbloses und geruchloses „Harz" auszieht.

135. Schlehenwachs.

Ähnlich wie beim Pflaumenwachs extrahierte Seifert[3]) auch die Schalen von frischen, reifen Früchten der Schlehe (*Prunus spinosa* L.) mit Chloroform. Aus dem so erhaltenen Harzwachs wurde durch Auskochen mit Wasser erst ein mit dem Äsculetin identischer (?) Blauschillerstoff entfernt und dann das „Harz" (Cholesterinester?) durch kalten Alkohol ausgelöst. Das zurückbleibende Wachs zeigte die größte Ähnlichkeit mit dem Pflaumenwachs, nur lagen Schmelzpunkt (67,5°) und Erstarrungspunkt (58°) etwas höher. Dies wird wohl aber von der sorgfältigeren Reinigung des Schlehenwachses herrühren, weshalb man annehmen kann, daß das Schlehenwachs aus denselben Cholesterinkörpern wie das Pflaumenwachs besteht.

136. Smilaxwachs.

Die graue Sarsaparilla besteht aus den getrockneten Wurzeln von *Smilax ornata* Hook. fil. von Jamaika. Power und Salway[4]) konnten daraus durch Extraktion mit Alkohol und Fällen des Extraktes mit Wasser ein Harz erhalten, das mit Petroläther extrahiert wurde. Nach Verseifen des Petrolätherextraktes konnten daraus Sitosterin, in Äther sehr wenig lösliches Sitosterin-d-Glukosid (Phytosterolin) $C_{33}H_{56}O_6$ (aus Amylalkohol mikroskopische Nadeln, Schmp. 280°—285° unter Zersetzung), Behen-, Palmitin- und Stearinsäure, Öl- und Linolsäure isoliert werden. Durch Äther konnten dann aus dem Harz Cetyl-d-Glukosid (?) und etwas Stigmasterin erhalten werden.

137. Sonchuswachs.

Siehe Asclepiadeenwachs, S. 473).

138. Strychnoswachs.

Das fette Öl aus der Brechnuß, *Strychnos nux vomica* L. (offizin. Semen Strychni) enthält große Mengen Unverseifbares. So fanden Harvey und Wilkie[5]) 12—12,4 % Unverseifbares und bestimmten darin

1) Conral, Compt. rend. 1908, **147**, 906; Rép. Pharm. 1908, [3] **20**, 529. — 2) Heckel, Compt. rend. 1908, **147**, 906. — 3) Seifert, Landw. Versuchs-Stat. 1894, **45**, 29. — 4) Power u. Salway, Journ. chem. soc. 1914, **105**, 201. — 5) Harvey u. Wilkie, Journ. soc. chem. ind. 1905, **24**, 718.

die Jodzahl: 112,9—89,1, die Acetylzahl 105,9 und das $[\alpha]_D = +39^0$ (in Chloroform). Heiduschka und Wallenreuter[1]) fanden etwa 20 % Unverseifbares und bestimmten darin die Jodzahl (v. Hübl) nach 3 Stunden zu 45,4, nach 18 Stunden zu 60,2. Nach den letzteren Autoren bildet das Unverseifbare eine braune, harzig riechende Masse, bei deren Acetylierung sich zunächst eine gelbe Masse, später ein kristallinischer Körper ausschied.

Die gelbe Masse gab beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol farblose Blättchen, $C_{32}H_{54}O_2$, Schmp. 221°. Salkowski-Hessesche Reaktion: Schwefelsäure nach 24 Std. gelb. Liebermannsche Reaktion: Purpurfärbung. Modifizierte Liebermannsche Reaktion: rosarote Färbung. Beim Verseifen wurde ein Kristallpulver, Schmp. 186°, erhalten, das auch durch Behandlung mit Petroläther bei 0° direkt aus dem Unverseifbaren (mit Schmp. 184°) erhalten wurde. Modifizierte Liebermannsche Reaktion: Violettfärbung.

Der kristallinische Körper $C_{40}H_{70}O_2$, farblose Blättchen aus Alkohol, Schmp. 121°, J.-Z. (nach 20 Stunden) 57,2. Die Verseifung ergab daraus ein weißes, kristallinisches Pulver $C_{36}H_{68}O$, Schmp. 99°, J.-Z. (nach 20 Stunden) 79,7; Salkowski-Hessesche Reaktion: roter Ring; Liebermann: gelbrote Lösung mit grüner Fluoreszenz; modifizierte Liebermannsche Reaktion: gelbgrün.

Schließlich wurden noch geringe Mengen eines bei 165° schmelzenden Phytosterins erhalten.

139. Syringenwachs.

Über den Wachskörper, der die Blätter der Syringe (*Syringa vulgaris* L., häufig aber irrtümlicherweise Flieder genannt) überzieht, findet sich in der Literatur nur eine kurze Erwähnung von Mulder[2]), wonach er mit dem Graswachs identisch, also ein Cholesterinwachs zu sein scheint.

140. Tomatenwachs.

Nach C. Ehring[3]) ist das Lipochrom der Tomate (*Solanum Lycopersicum* L.) mit dem Carotin identisch und besteht also aus einem Cholesterinestergemenge, in dem die Säurereste einwertiger Fettsäuren, wie Palmitin-, Margarin- (!) und Stearinsäure als Komponenten auftreten; dazu kommt ein Kohlenwasserstoff der Methanreihe, der jedoch nicht zum Farbstoff gehört!? In dem Phytosterin selbst scheint noch ein zweiwertiger, höherschmelzender Cholesterinalkohol enthalten zu sein. — Also wieder einmal die leidige Verwechslung von Carotin, Caroten und Hydrocarotin, vgl. S. 487). Nach Willstätter und Escher[4]) ist das Lycopin wohl isomer mit dem Caroten $C_{40}H_{56}$, aber chemisch durchaus davon verschieden.

Aus einer anderen, in Südamerika, besonders in Chile heimischen, strauchartigen Solanacee, *Cestrum Parqui*, konnten Mercier und Chevalier[5]) neben einem Alkaloid ein Glukosid isolieren, das offenbar der Träger des unangenehmen Geruchs der Pflanze ist und schon durch in der Pflanze vor-

1) Heiduschka u. Wallenreuter, Arch. d. Pharm. 1912, **250**, 398. — — 2) Mulder, n. Husemann u. Husemann, Die Pflanzenstoffe, S. 1135. — 3) Ehring, Inaug.-Diss., München 1896; Chem.-Ztg. 1897, **21**, Rep. 62. — 4) Willstätter u. Escher, Ztschr. f. physiol. Chem. 1910, **64**, 47. — 5) Mercier u. Chevalier, Bull. d. Sciences Pharmacol. 1913, **20**, 584.

handende Enzyme unter Abspaltung von Baldriansäure zu einem neuen Glukosid hydrolisiert wird. Dieses wiederum liefert beim Hydrolisieren Zucker und eine phytosterolartige Substanz.

Aus Blättern, Zweigen und Blüten von *Solanum angustifolium* Ruiz et Pavon erhielten Tutin und Clever[1]) ein Alkoholextrakt, das bei der Wasserdampfdestillation ein dunkelgrünes „Harz" zurückließ. Das Petrolätherextrakt davon enthielt ein Phytosterolin $C_{38}H_{56}O_6$ (farblose Kristalle aus verdünntem Pyridin, Schmp. 300°, es gab ein Tetraacetat in Kristallen aus Alkohol vom Schmp. 168°—169° und $[\alpha]_D = -25,7°$ bei 0,3885 g in 20 ccm der Chloroformlösung, sowie ein Tetrabenzoat in farblosen Nadeln aus Chloroform + Alkohol, Schmp. 200°), ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ + 1 aq. (farblose Tafeln, Schmp. 134°, gab ein Acetat in farblosen Blättchen, Schmp. 121°), Triacontan und Fette, aus denen bei der Verseifung Linol-, Linolen-, Palmitin-, Stearin-, Cluytin- und Cerotinsäure isoliert wurden. Aus dem Rest des Harzes konnte noch eine in Äther sehr wenig lösliche Säure, wahrscheinlich Melissinsäure oder ein niederes Homologe, erhalten werden.

141. Trevesiawachs.

J. Flieringa[2]) erhielt aus den Blättern von *Trevesia sundaica* Miq. ein Wachs, das er jedoch nicht näher untersuchte.

142. Ventilagowachs.

Der Wurzelbast von *Ventilago Madraspatana* (*Rhamnaceae*) liefert einen im südlichen Indien als Pitti, Raktapita, Pappili-Chakka oder Lokandi gehandelten, dunkelroten Farbstoff. Nach A. G. Perkin sen. und J. J. Hummel[3]) bestehen die färbenden Bestandteile hauptsächlich aus Polyoxyanthrachinonen und ihren Methyläthern; außerdem enthält die Droge ein gegen 110° schmelzendes Farbharz, $C_{15}H_{14}O_6$ und ein farbloses Wachs $(C_9H_{16}O)_n$, Schmp. 72°, in dem offenbar ein Cholesterinkörper vorliegt.

143. Verbascumwachs.

Aus dem Blütenwachs der Königskerze, *Verbascum Thapsus* L. *(Scrophulariaceae)* erhielt T. Klobb[4]) u. a. auch einen neuen Phytosterinalkohol Verbasterol $C_{17}H_{28}O$, $C_{18}H_{30}O$ oder $C_{20}H_{34}O$, Schmp. 142°—144°; $[\alpha]_D = -3,3°$ (0,3139 g in 25 ccm der Chloroformlösung). Verbasterol gibt ein Acetat in hexagonalen Blättchen, die teils (Schmp. 169°—171°) in Alkohol schwerer, teils (Schmp. 108°—110°) leichter löslich sind; $[\alpha]_D = -2,65°$ (?) (0,626 g in 25 ccm Chloroformlösung). Die Farbenreaktionen des Verbasterols sind etwas von denen der gewöhnlichen l-Phytosterine verschieden. Offenbar ist der Alkohol nicht einheitlich.

---

1) Tutin u. Clever, Journ. chem. soc. 1914, **105**, 559. — 2) Flieringa, Pharm. Weekbl. 1911, **48**, 433. — 3) Perkin u. Hummel, Journ. chem. soc. 1894, **65**, 623. — 4) Klobb, Ann. Chim. et Phys. 1911, [8], **24**, 410.

144. Veronicawachs.

Aus der Droge Leptandra, dem getrockneten Rhizom von *Veronica virginica* Linné *(Leptandra virginica)* Nuttal erhielten Power und Rogerson[1]) ein Harz, aus dem durch Extraktion mit Petroläther und Verseifen des Extraktes Öl-, Linol-, Palmitin- und Stearinsäure, sowie ein neues Phytosterol: Verosterin erhalten wurden. Das Verosterin $C_{27}H_{46}O + 1$ aq., kristallisiert in Nadeln aus Essigester + verdünntem Alkohol, Schmp. 135°—136°, $[\alpha]_D = -33{,}0°$ (0,2374 g wasserfrei in Chloroform zu 20 ccm gelöst). Es gab ein Acetat in Nadeln, Schmp. 119°—120°.

Frank Tutin und Clever[2]) erhielten aus der Wurzel des offizinellen Rhabarbers neben Fettsäuren und Anthrachinonderivaten ein Phytosterin, das sie als identisch mit dem Verosterin betrachten.

145. Wacholderbeerwachs.

Der Reif der Wacholderbeeren (*Juniperus communis* L.) ist von Steer[3]) untersucht worden, die Untersuchung braucht jedoch eine Nachprüfung. Jedenfalls ist auch dieses Fruchtwachs ein Cholesterinwachs und kein Estolid (vgl. S. 452).

146. Withaniawachs.

Aus dem „Harz" der Wurzel von *Withania somnifera* konnten Power und Salway[4]) isolieren: Fettsäuren (Öl-, Linol-, Palmitin-, Stearin- und Cerotinsäure) in freier und veresterter Form, Hentriakontan ($C_{31}H_{64}$, Blättchen aus Essigester, Schmp. 67°—68°), ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ (Blättchen aus Essigester, Schmp. 135°—136°), Ipuranol (farblose, mikroskopische Nadeln aus Pyridin, Schmp. 290°—300°) und einen neuen Alkohol Withaniol $C_{25}H_{34}O_5$, farblose Nadeln aus Chloroform + Alkohol. Sie sintern bei 285°, zersetzen sich bei 305°, sind leicht in Chloroform, wenig in Alkohol, gar nicht in Äther und Petroläther löslich, zeigen $[\alpha]_D = +91{,}2°$ (0,3745 g in 20 ccm Chloroformlösung) und enthalten kein Methoxyl. Das Acetat kristallisiert in farblosen Nadeln aus Acetanhydrid, sintert bei 280° und zersetzt sich bei 300°.

147. Zaunrübenwachs.

Die Wachssubstanz auf den Blättern der Zaunrübe (*Bryonia dioica* Jacq.) wurde von Etard[5]) bei seinen Arbeiten über die Begleitsubstanzen des Chlorophylls untersucht. Nach dem Behandeln der Wachssubstanz mit verschiedenen Lösungsmitteln erhielt er aus heißem Alkohol eine Bryonan genannte Substanz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{42}$. Sie bildete große, borsäureähnliche Lamellen, Schmp. 69°, die gegen alkoholische Natronlauge beständig und etwa bei 400° unzersetzt flüchtig waren.

Dieses Bryonan soll die Hauptmasse des Wachses ausmachen, was sehr merkwürdig wäre, da es das erste Wachs wäre, das fast ausschließlich (surtout) aus Kohlenwasserstoffen bestände. Gegen diese Annahme spricht vor allem der viel zu hohe Schmelzpunkt und Siedepunkt. Wahrscheinlich liegt hier wieder einmal ein schwer verseifbarer Cholesterinalkohol vor, der durch Natronlauge nicht zersetzt worden ist

---

1)) Power u. Rogerson, Journ. chem. soc. 1910, **97**, 1944. — 2) Tutin u. Clever, ebenda, 1911, **99**, 946. — 3) Steer, Ber. Wien. Akad. **21**, 383. — 4) Power u. Salway, Journ. chem. soc. 1911, **99**, 490. — 5) Etard, Compt. rend. 1892, **114**, 364.

(zu seinen anderen Untersuchungen verwendete Etard Kalilauge, siehe Leguminosenwachse, S. 515). Wenn das Wachs trotzdem hier aufgeführt wird, so geschieht das, weil die Analysenresultate gut stimmen, und weil Etard schon so viel mit Cholesterinkörpern zu tun gehabt hat, daß es schwer hält, an eine Verwechslung zu glauben.

Jedenfalls sind Power und Chs W^son Moore[1]) bei der Untersuchung der Wachssubstanz in der Wurzel der Pflanze zu ganz anderen Resultaten gekommen. Sie erhielten nach vorausgegangener Hydrolyse daraus: freie und veresterte Fettsäuren (Öl-, Linol-, Palmitin- und Stearinsäure, Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ Tafeln mit 1 aq. aus verdünntem Alkohol + Essigester, Schmp. 137⁰, optisch inaktiv! das Acetat kristallisierte aus Acetanhydrid in Tafeln (Schmp. 155⁰—157⁰)) und eine neue Substanz Bryonol, die sie als Phytosteringlykol ansprachen. Nach Power und Salway[2]) ist das Bryonol jedoch ein Phytosteringlukosid (Phytosterolin) $C_{32}H_{54}O_6$, Schmp. 210⁰—212⁰ (Zersetzung), farblose Tafeln aus Eisessig, das ein Tetraacetat $C_{32}H_{50}O_6 \cdot (C_2H_3O)_4$ in Nadeln, Schmp. 152⁰, und beim Spalten der Amylalkohollösung mit HCl ein Phytosterin (in Blättchen, Schmp. etwa 90⁰—100⁰, aus Alkohol + Essigester, oder in Nadeln aus Alkohol, die bei 90⁰ sintern und bei 105⁰ schmelzen) gibt.

148. Zeyherawachs.

Nach Peckolt[3]) enthielten die leeren Samenkapseln von *Zeyhera montana* Mart. 0,778 % „Wachs" und 0,222 % „Harz", die lufttrocknen Blätter neben 0,074 % Fett sogar 0,776 % „Wachs" und 0,552 % „Harz".

149. Zuckerrohrwachs.

Das Wachs des violetten Zuckerrohres ist kurz hintereinander dreimal untersucht worden. Avequin[4]) nennt den Wachskörper, den er wegen der Beständigkeit gegen wässrige Kalilauge als einen reinen Alkohol betrachtet, Cerosin.

Das sorgfältig gereinigte Cerosin ist in der Kälte in Alkohol und in Äther unlöslich, siedender Äther löst nur schwer, siedender Alkohol dagegen leicht. Beim Erkalten der heißen, alkoholischen Lösung kristallisiert das Wachs in weißen Blättchen, Schmp. 82⁰, $D_{15}^{15} = 0{,}9612$ (ber. aus $D_4^{16} = 0{,}9610$). Es ist sehr hart, spröde, und bei gewöhnlicher Temperatur leicht pulverisierbar. Avequin gibt die Zusammensetzung der Formel $C_{24}H_{48}O$ ziemlich entsprechend an; Dumas[5]) dagegen fand $C_{41}H_{50}O_2$, und Levy[6]) stellt nach seinen Analysen des von ihm besser gereinigten Dumasschen Präparates die Formel $C_{48}H_{48}O_2$ auf. Diese letztere stimmt auch am besten mit den Eigenschaften des Körpers überein, wonach das Cerosin offenbar einen Cholesterinester enthalten muß. Daß ein Ester vorliegt, geht daraus hervor, daß sowohl Avequin als Levy beim Erhitzen mit Natronkalk eine Cerosinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$, Schmp. 93,5⁰, erhielten. Diese Säure enthält vermutlich noch hochschmelzende Verunreinigungen, denn für eine gesättigte Fettsäure $C_{24}H_{48}O_2$ ist der Schmelzpunkt viel zu hoch.

Nach Levy soll ein Hektar Zuckerrohr eine Ausbeute von etwa 100 kg Wachs geben können. Nach einer Meldung aus neuerer Zeit[7]) ist in Guayana

1) Power u. Moore, Journ. chem. soc. 1911, **99/100**, 937. — 2) Power u. Salway, ebenda 1913, **103**, 399. — 3) Peckolt, Ber. pharm. Ges. 1911, **22**, 24. 4) Avequin, Ann. 1841, **37**, 170. — 5) Dumas, Ann. 1841, **37**, 173. — 6) Levy, Ann. Chim. et Phys. 1845, [3] **13**, 451. — 7) Chem.-Ztg. 1908, **32**, 739.

ein Verfahren zur Extraktion von Wachs aus Zuckerrohr zum Patent angemeldet. Nicht weniger als 110 Fabriken auf Java wollten noch im Jahre 1908 das Verfahren praktisch ausführen. Nach diesem Extraktionsverfahren soll man aus 1 Tonne Bagasse (Preßrückständen) etwa 0,4 kg (?) karnaubaähnliches Wachs erhalten können.

S. Wynberg[1]) hat sich ein Verfahren und die Apparatur zur Extraktion des Wachses aus den Preßrückständen schützen lassen; die obenstehenden Notizen zielen wohl auf dieses Verfahren. Danach soll man durch Extraktion der Bagasse mit Trichloräthylen, Äther, Benzol oder ähnlichen Lösungsmitteln aus dem feuchten Material etwa 4 %, aus dem getrockneten 12—20 % eines dunkelfarbigen Rohwachses gewinnen können. Dieses Rohwachs enthält natürlich nicht nur das Wachs der Rohoberfläche, sondern auch das Fett aus dem Innern des Zuckerrohres. Es besteht zu etwa 60 % aus Glyceriden der Öl-, Linol-, Palmitin- und Stearinsäure, Oxysäuren, Harzsäuren und Lecithin. Dieser Anteil stellt eine weiche, leicht verseifbare, wachs- oder fettähnliche Substanz, Schmp. 35°—55°, dar, die die Säurezahl 10—40, V.-Z. 120—242 (!), J.-Z. 49—68 und Acetylzahl 15—47 besitzt. Die restierenden 35 % bilden das eigentliche Wachs; es ist hart, nur teilweise verseifbar, Schmp. 60°—91°, hat Säurezahl 4—10, V.-Z. 25—45, J.-Z. 6—14, Acetylzahl 77—95, und enthält u. a. Myricylalkohol, einen Alkohol $C_{33}H_{68}O$ und einen Körper, Schmp. 88°—90°. Das raffinierte, wohl teilweise verseifte (?) Wachs ist sehr hart, glänzend und spröde und schmilzt bei 82°—83°. In Analogie mit anderen Graswachsen muß es wohl Cholesterinester enthalten.

Cane Wax and Chemical Company und Salomon[2]) haben sich ein Verfahren zum Geruchlosmachen vom Zuckerrohrwachs patentieren lassen.

Imperial Institute[3]) hat einen Bericht veröffentlicht, worin Einzelheiten über die Gewinnung des Zuckerrohrwachses in Natal gegeben werden. Das Wachs soll als Ersatz für Karnauba in der Fabrikation von Grammophonplatten, Polituren, Kerzen usw. verwendet werden.

B. Tierische Wachse.

a) Alifatische Wachse.

Wachs der bienenartigen Insekten.

Die Familie der Bienen (*Apidae*) oder Blumenwespen (*Anthophilae*) umfaßt viele Geschlechter mit zusammen etwa 8000 beschriebenen Arten. Am stärksten und mannigfaltigsten sind sie in den gemäßigten Zonen vertreten. Man teilt sie in fünf Unterfamilien:

Urbienen (*Proapidae*),
Beinsammler (*Podilegidae*),
Bauchsammler (*Gastrilegidae*),
Schmarotzerbienen (*Parasitae*) und
Soziale Bienen (*Apinae*).

---

1) Wynberg, Sucre indig. 1909, **74**, 51; V. St. A. Pat. Nr. 941401 vom 30. Nov. 09; Franz. Pat. Nr. 418044 vom 8. Nov. 10; Belg. Pat. vom 9. Juli 10; Engl. Pat. Nr. 25669/10 vom 4. Nov. 10; Ung. Pat. angem. W. 2837 vom 9. Juli 10. Vgl. Cross, Rev. Ind. y Agrar de Tucuman 1915, **5**, 438. — 2) Cane Wax and Chemical Company u. Salomon, Engl. Pat. Nr. 1332/1915. — 3) Imperial Institute, Chem.-Ztg. 1918, **42**, 100.

Nur die letzten produzieren Wachs in größeren Quantitäten, das sie zwischen den Hinterleibsringen ausschwitzen. Dies geschieht bei den Hummeln (*Bombus*) rings um den Hinterleib, bei den Meliponinen (*Melipona, Trigona*) nur auf der Rückenseite und bei den Honigbienen (*Apis*) nur auf der Bauchseite.

Das Wachs dient den Insekten zum Nesterbau, dazu verwenden es die entwicklungsgeschichtlich niedriger stehenden Hummeln und Meliponinen mit Pflanzenharzen vermischt, die höchststehenden Honigbienen aber rein. Jedoch ist auch bei diesen das Stopfwachs (Propolis), womit sie die Baumhöhle, den Bienenkorb usw. vor dem eigentlichen Nesterbau auskleiden, ein Gemisch aus Wachs mit Harzen u. ä.

Unter Bienenwachs oder kurzweg Wachs versteht man nur das Wachs der Honigbienen, das auch fast ausschließlich in den Handel kommt. Deshalb soll dies zuerst besprochen werden.

150. Bienenwachs.

Herkunft des Bienenwachses.

Als Bienenwachs bezeichnen wir das Wachs aller Honigbienen, Apis, von denen es vier Arten gibt[1]). Die indische Riesenbiene (*A. dorsata* F.)



Abb. 118. Bleichbänke.

und die über ganz Süd- und Ostasien verbreitete indische Biene (*A. indica* F.) haben sich stammesgeschichtlich wohl schon kurz nach dem Beginn des Apisstadiums, also im Späteozän, abgegliedert. Vom Dorsatastamme hat sich dann im darauffolgenden Oligozän die indische Zwergbiene (*A. florea* F.) abgezweigt und von derselben Zeit stammen die ersten Funde von direkten Vorfahren der europäischen Biene (*A. mellifica* L.) im Samländer Bernstein. Diese letzte Art ist allgemein kultiviert und über die ganze Erde von 60° n. Br. (Bergen) bis hinunter auf Neu-Seeland verbreitet[2]). Eine Unterart von Apis mellifica ist die Madagaskarbiene *Apis unicolor* Latr.; alle anderen sind nur Varietäten. Interessant ist, daß, während die gewöhnlichen

---

1) H. v. Buttel-Reepen, Apistica, Sonderdruck aus Mitt. a. d. zoolog. Museum zu Berlin, 1906, **3**, H. 2. Hier wird zwar A. indica als Subspezies von A. mellifica L. aufgeführt, aber nach brieflicher Mitteilung des Verf. wird man sie, systematisch genommen, wohl besser als eigene Art betrachten. — 2) Nach frdl. Mitt. v. Hrn. Dr. H. Friese, Schwerin, Meckl.

europäischen sowohl wie die ägyptischen Bienen (*A. unicolor* Latr. var. *fasciata* [Latr.]) hellfarbige und sehr gute, letztere sogar die besten Bleichwachse liefern, ihre Kreuzung, die norditalienische Biene (*A. mellifica* L. var. *ligustica* [Spin.]) tief gefärbtes, äußerst schwer bleichbares Wachs gibt.

Die indischen Riesen- und Zwergbienen scheinen größtenteils wild zu leben; die indische Biene (*A. indica*) wird allgemein in Süd- und Ostasien in oft sehr primitiver Weise gezüchtet, so in Bengalen in irdenen Töpfen und von den Hindus in Bambusstöcken. Auch die europäische Biene soll sich dort gut halten und mit der indischen Biene leicht kreuzen.

Die Madagaskarbiene kommt fast ausschließlich auf Madagaskar vor, wird aber auch auf den östlich davon gelegenen Maskarenen (Mauritius, Réunion) gefunden.

Das Wachs wird bekanntlich von den Bienen produziert, um daraus die Waben zu bauen, in denen sie den Honig unterbringen. Wie das Bienenwachs entsteht, war lange Zeit eine scharf umstrittene Frage. Liebig, sowie Dumas und Edwards[1]) nahmen an, daß es ein Verdauungsprodukt des im Honig enthaltenen Zuckers sei. Andere wiederum, wie Voit[2]) und Berlepsch[3]) waren der Ansicht, daß das Wachs aus den Eiweißstoffen des Pollens gebildet werde, während von dritter Seite[4]) behauptet wurde, daß das Wachs ein fertig gebildetes Pflanzenprodukt sei und von den Bienen mit den Pollen eingesammelt werde. Diese letzte Meinung wurde jedoch von Schneider[5]) endgültig widerlegt, da er nachweisen konnte, daß Blütenstaub kein Wachs enthält. Experimentell ist festgestellt worden, daß die Bienen nach bloßer Honignahrung noch kurze Zeit Wachs produzieren. Bei einseitiger Honigfütterung tritt bald eine Unterernährung ein infolge Mangel an Eiweiß, das natürlich auch für den Organismus notwendig ist, und dieser Hungerzustand führt den Stillstand der Wachsproduktion herbei. Ob nicht das Eiweiß doch das Ausgangsmaterial ist, muß noch besser nachgeprüft werden.

Gewinnung des Wachses.

Die Waben werden bei rationellen Betrieben erst mittels eines besonderen Instruments entdeckelt, d. h. von den die Zellen verschließenden Wachsdeckeln befreit und dann durch Ausschleudern entleert. Das aus noch nicht bebrüteten Waben gewonnene, sehr reine, hellfarbige oder ganz weiße Wachs braucht nur in heißem Wasser ausgelassen und durch langsames Erkalten geklärt zu werden; hierzu wird am besten ein fehlerfrei emaillierter Eisentopf benutzt (Eisen würde das Wachs verfärben).

Bei älteren Waben muß Schmutz, Nymphenhäutchen, Bienenleichen u. dgl. abgesondert werden. Hierzu benutzt man einfach einen Strumpf, Zuckersack oder ähnliches, den man zwischen Brettern in einen Schraubstock preßt. Auch gibt es besondere „Wabenschmelzapparate", z. B. den von Pfarrer Gerstung. Er besteht aus einem Wassertopf, der auf jede größere Herdfeuerung paßt, und einer Spindelpresse mit Seiher. Die in der Presse zurückbleibenden Trester („Rossen") enthalten noch 25—40, ja bis 60 % Wachs, das durch Extrahieren in manchen Fabriken gewonnen wird (vgl. S. 607).

---

1) Dumas u. Edwards, J. f. prakt. Chem. 1844, **31**, 5. — 2) C. Voit, Über die Fettbildung im Tierkörper. — 3) Berlepsch, Bienen-Ztg. 1854, S. 241. — 4) Swamerdamm, Biblia naturae et collect. acad, Bd. **5**, S. 237; Maraldi, Mém. de l'Acad. des sc. 1712; Réaumur, Mém. pour servir à l'Histoire des Insects Bd. **5**, S. 403, und in neuerer Zeit Hoppe-Seyler, Ber. 1871, **4**, 810. — 5) Schneider, Ann. 1872, **162**, 235.

Tabelle 80.

Bezeichnung	Aussehen der Waben	Aussehen des ausgeschmolzenen Wachses	Säure-Z.	Ester-Z.	Verhältnis-Z.
1. Frischer Bau ohne Brut	fast weiß bis schmutzig weiß	gelblich-weiß	19,3 19,3	71,9 70,9	3,72 3,67
2. Einjähriger Bau mit einmaliger Brut	hellbraun bis braun	hellgelb	17,6 17,6	72,0 72,1	4,07 4,08
3. Zweijähriger Bau . .	schmutzig weiß bis hellbraun	dunkelgelb	19,4 19,6	70,6 71,3	3,62 3,63
4. Fünfjähriger Bau, 1901 gebaut, 1905 entnommen	dunkelbraun	bräunlich-gelb	18,9 18,9	71,2 72,6	3,77 3,83
5. Imkerwachs, durch Auskochen, Auspressen und Umschmelzen aus ein- und mehrjährigem Bau gewonnen	—	hellgelb	18,7 18,8	72,3 71,4	3,87 3,78

Man beachte: je älter der Bau, desto dunkler gefärbt und unreiner ist das Wachs. Das Imkerwachs entspricht in seiner Zusammensetzung fast genau dem Durchschnitt von 1, 2, 3 und 4. Beachtenswert ist auch, daß mit dem Alter Schmp. und spez. Gew. des Wachses sinken, und daß die älteren Wachsarten Sodalösung trüben und Weingeist gelb färben.

Weitere Apparate sind von Martha Klimke[1]) und K. J. Holliday[2]) angegeben worden.

A. Seyffert in Köln hat einen großen Wabenschmelzapparat konstruiert[3]), der sich jedoch nur für den Großbetrieb eignet, und meines Wissens nicht gebaut wird.

Das gepreßte Rohwachs wird wie oben durch Schmelzen über Wasser und Dekantieren geklärt[4]). Die größten Mengen wandern jedoch ungereinigt in den fabrikmäßigen Großbetrieb.

Eigenschaften des Bienenwachses.

Allgemeine Eigenschaften.

Das natürliche Bienenwachs ist zunächst weiß, wird aber in Berührung mit dem Honig mit der Zeit mehr oder minder stark gelb, und Wachs aus Brutwaben ist sogar braun bis schwarz[5]). Je älter die Stöcke sind, desto stärker ist das Wachs gefärbt und desto größer wird auch der Gehalt an freien Säuren (siehe Tabelle 80). Auch grünes, grünlichblaues, dunkelbraunes und schwarzes Wachs kommt aus verschiedenen Weltteilen in den

1) Klimke, D.R.P. Nr. 311926, D.R.P.-Anm. Nr. 63861, 45h, 15. K. — 2) Holliday, U.S.A. Pat. Nr. 1264186 vom 26. Sept. 1917. — 3) A. Seyffert, D.R.P. 5685. — 4) Ein von W. Schüller angegebener Apparat hat sich nicht einbürgern können; L. Sedna, Das Wachs und seine technische Verwendung, S. 50. — 5) Über den Einfluß des Alters siehe Dieterich, Chem.-Ztg. 1907, **31**, 987.

Tabelle 80.

V.-Z.	Schmp.	Spez. Gew. bei 15°	Sodaprobe n. D.A.B. IV: Abscheidung des Wachses	Weingeistprobe des D. A. B. IV			Rückstand erhalten durch Extraktion d. Wachse m. Chloroform
				Farbe des Weingeistes	Reaktion desselben	Trübung von 5 ccm mit 1 ccm Wasser	
91,2 90,3	65,0°—66,0°	0,9660	vollständig	farblos	deutlich sauer	deutliche Trübung u. Flockenabscheidg.	1,7—2,4 %
89,6 89,7	64,0°—64,5°	0,9642	do.	do.	do.	do.	10,0 %
90,1 90,9	63,5°	0,9634	gut, mit etwas Trübung der Sodalösung	gelb	do.	do.	16,4—16,8 %
90,1 91,6	63,0°—63,5°	0,9599	do.	do.	do.	do.	46,1 %
91,0 90,2	64,0°	0,9636	vollständig	farblos	do.	do.	—

Handel (s. bei den einzelnen Wachssorten). Das gelbe Wachs riecht je nach der Herkunft angenehm wachsartig oder blumig, bisweilen aber auch muffig oder geradezu empyreumatisch, wenn es beim Ausschmelzen über freiem Feuer angebrannt ist. Es schmeckt höchstens ganz schwach aromatisch. Beim Kauen darf es nicht an den Zähnen kleben. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es hart und zähe, in der Kälte spröde, wird aber schon bei Handwärme knetbar, wobei es nur sehr wenig an den Fingern klebt; das geknetete Wachs ist stumpf und glanzlos und reißt beim Ausziehen ziemlich kurz. Die Schnittflächen sind größtenteils matt, und die Messerklinge bleibt bis auf die Teile unmittelbar über der Schneide blank. Der Bruch soll splittrig-großmuschlig, feinkörnig bis undeutlich feinkristallinisch sein; und die Bruchfläche so hart, daß sie Kreidestriche annimmt. In dünnen Schnitten ist das Wachs durchscheinend, talghaltiges Wachs aber nicht. Aus dem Schmelzfluß erstarrtes Wachs zeigt nach Berg unter dem Mikroskop sichelförmige Nadeln in einer anscheinend amorphen Grundmasse. Beim Verdunsten der Chloroformlösung auf dem Objektträger entstehen Prismen oder auch Sicheln, die sich unter Umständen [1]), nach Berg jedoch nur sehr selten, zu hantelförmigen Gebilden zusammenlegen.

Das Bienenwachs verbrennt nach Erhitzen bis zur Dampfentwicklung (der Flammpunkt liegt nach Stöber [2]) erst bei 242°—250°) mit leuchtender Flamme, ohne Geruch nach Akroleïn, an dem man Fettzusatz erkennt. Die Verbrennungswärme wurde von Sokoloff [3]) zu 10294—10348 cal., im Mittel 10312 cal. gefunden. Nur Wachse aus Makassar und Kalkutta zeigten etwas niedrigere Werte: 10107—10294 cal. Die Grenzkohlenwasserstoffe haben

1) Long, Chem.-Ztg. 1885, **9**, 1504. — 2) Stöber, Chem.-Ztg. 1909, **33**, 1275. — 3) Sokoloff, J. russ. phys.-chem. Ges. 1905, **37**, 818; Chem. Centralbl. 1906, **77**, I, 394.

die Verbrennungswärme von 11 234 cal.; ein Zusatz von 1 % Paraffin zum Wachs würde also dessen Verbrennungswärme um ungefähr 92 cal. steigern.

In Wasser ist Bienenwachs unlöslich. Kalter Alkohol löst kaum etwas aus dem Wachs heraus; beim Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol gehen die freien Säuren, sehr geringe Mengen von Estern, weiter die Farbstoffe und noch nicht untersuchte, aromatische Stoffe (sog. Ceroleïn) in Lösung. Die Lösung rötet blaues Lackmuspapier nur schwach, entfärbt aber mit Alkali neutralisiertes Phenolphthaleïn sofort. Heißer Amylalkohol löst das Wachs vollständig, ebenso warmes Aceton. 40—50 ccm Chloroform lösen 0,5 bis 0,75 g bei 20°[1]). Buchner[2]) behandelte ein gelbes Bienenwachs bei gewöhnlicher Temperatur mit Äther, wobei er eine tiefgelbe Ätherlösung (30 % in Lösung) und einen unlöslichen, weißen Brei (70 %) erhielt, letzterer war nach dem Durchschmelzen hellbräunlich und härter als das Wachs, enthielt einen Teil der freien Säuren und die Ester. In der Lösung fand sich der größte Teil der Cerotinsäure, der Farbstoffe, der Kohlenwasserstoffe, ein geringer Teil der Ester und das Ceroleïn; beim Verdunsten hinterließ die Lösung eine tiefgelbe, ziemlich weiche Masse.

Tabelle 81.

	Säure-Z.	Ester-Z.	V.-Z.	Verhält-nis-Z.	Cero-tin-säure Proz.	Myri-cyl-palmitat Proz.	Verhält-nis von Cero-tins.: Ester
Ursprüngliches Wachs	19,5	76,7	96,2	3,9	14,2	92,4	1 : 6,5
Ätherlösliches Wachs .	40,0	43,8	83,8	1,9	8,7	15,8	1 : 1,8
Ätherunlösliches Wachs	11,6	87,5	99,1	7,5	5,9	73,0	1 : 12,3

Bienenwachs löst sich leicht und vollständig in warmen, ätherischen Ölen (Terpentinöl usw.), Äther, Aceton, Benzol, Benzin, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Mit Fetten und fetten Ölen, Harzen, Paraffin u. ä. ist es in jedem Verhältnis mischbar.

40 %ige Schwefelsäure verändert es nicht, während konzentrierte Schwefelsäure es bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 160° schnell völlig verkohlt.

Wässrige Salzsäure verseift es erst im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur.

Beim Kochen mit Boraxlösung wird es etwas emulgiert, Alkalicarbonatlösungen geben jahrelang haltbare Emulsionen („Wachsseifen"). (Emulsionen mit Alkalicarbonaten sind die „naß aufwischbaren" Bohnermassen, die nach dem Eintrocknen im Gegensatz zu den mit Terpentinöl bereiteten Bohnermassen ohne fleckig zu werden mit feuchtem Hader abgewischt werden können.) Auch Alkalihydroxyd wirkt emulgierend, aber auch stark verseifend. Energischer wirken alkoholische Lösungen von Alkalihydroxyden oder Alkalialkoholaten ein, die beim Kochen das Wachs vollständig verseifen.

Oxydationsmittel zerstören im allgemeinen nur die Farb- und Riechstoffe, ohne das eigentliche Wachs wesentlich anzugreifen (s. Bleichen des Wachses), nur konzentriertes Chromsäuregemisch oxydiert es beim Erhitzen schließlich zu Kohlensäure und Wasser.

1) Berg, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 753. — 2) Buchner, Chem.-Ztg. 1907, **31**, 570.

Fabris[1]) bestimmte die Viskosität im Ostwaldschen Apparat bei 3 g und 100° für Jungfernwachs zu 15,23—16,30 und für weißes Wachs zu 16,54 bis 17,53.

Aus dem genau bestimmbaren, kubischen Ausdehnungskoeffizient $\delta = 0{,}000838$ (s. ds. Hdb. Bd. I, S. 309) berechnet sich der lineare Ausdehnungskoeffizient zu $\alpha = 0{,}000265$[2]). Gewöhnlich beträgt die Dichte D_{15}^{15} (760) 0,956—0,965.

Das Bienenwachs ist optisch doppelbrechend und besitzt den Lichtbrechungsquotienten $n_{40^\circ} = 1{,}4538$—1,4566, entsprechend 42—46 Skalenteile des Wollnyschen Butterrefraktometers, oder $n_{75^\circ} = 1{,}4397$—1,4423 bzw. 22,7—26,7 Skalenteile. Gaubert[3]) gibt an $n_g = 1{,}538$ bei $n_p = 1{,}490$. Die Dispersion ist größer als die der Butter, die Grenzlinie also violett gefärbt.

Nach Engler[4]) zeigt die 5 %ige Chloroformlösung des gelben Bienenwachses Rechtsdrehung: im 200-mm-Rohr = + 0,15 Saccharimetergrade und fast denselben Wert (+ 0,10 bis + 0,12 im 100-mm-Rohr) fand Berg für die 10 %ige Chloroformlösung eines Marokkowachses. Da nach Walden[5]) Cetylalkohol und Cerotinsäure in Chloroformlösung, nach Berg die ungesättigten Säuren in Chloroformlösung inaktiv sind, muß die optische Aktivität vom Chlolesteringehalt herrühren.

Der Farbstoff des Bienenwachses zeigt ein wenig charakteristisches Absorptionsspektrum: nach Berg eine verwaschene Schwächung bei D und Auslöschung der violetten und blauen Strahlen bis in die Nähe von F.

Zusammensetzung.

Die Elementarzusammensetzung des Bienenwachses fand Levy[6]) zu 76,3 % Kohlenstoff, 13,2 % Wasserstoff und 7,5 % Sauerstoff. Drei Jahre später wies Brodie[7]) im Bienenwachse Myricylpalmitat, Cerylpalmitat und Cerotinsäure nach; dann ruhte die Untersuchung des Bienenwachses (abgesehen von einer Arbeit von Schalfejew[8])) lange Zeit, bis eine Arbeit von Nafzger[9]) über die sauren Bestandteile des Wachses eine lange Reihe Arbeiten von Schwalb[10]), Henrique[11]), A. und P. Buisine[12]), Marie[13]), Werder[14]), Medicus und Wallenstein[15]) und Berg[16]) eröffnete.

Fassen wir alles, was wir jetzt von der Zusammensetzung des Bienenwachses wissen, zusammen, so enthält das gelbe Bienenwachs Aromatika und gelbe Farbstoffe, die in kaltem 80 %igem Alkohol löslich, in Petroläther unlöslich sind; Menge nach Bergs Versuchen etwa 0,44 %. Der eigentliche Bienenwachsgeruch scheint zum größten Teil durch Ester, deren Säuren aus Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und einer flüssigen, ungesättigten Säure bestehen, während als Alkohole wenigstens zum Teil Cholesterinkörper in Betracht kommen, verursacht zu werden. Außerdem

1) Fabris, Staz. sperim. agrar. ital. 1915, **48**, 595. — 2) Kleinstück, Chem.-Ztg. 1890, **14**, 1303. — 3) Gaubert, Compt. rend. 1910, **151**, 532. — 4) Engler, Chem.-Ztg. 1906, **30**, 711. — 5) Walden, Chem.-Ztg. 1906, **30**, 393. — 6) Levy, Dinglers p. J. 1845, S. 36. — 7) Brodie, Ann. 1848, **67**, 180; 1849, **71**, 144. — 8) Schalfejew, Ber. 1876, **9**, 278, 1688; vgl. auch Zatzek, Monatsh. 1882, **3**, 667. — 9) Nafzger, Ann. 1884, **224**, 225. — 10) Schwalb, Ann. 1886, **235**, 106. — 11) Henrique, Ber. 1887, **30**, 1418. — 12) A. u. P. Buisine, Bull. soc. chim. Paris 1889 (3), **3**, 867, 874; vgl. Bd. I, S. 291. — 13) Marie, Compt. rend. 1894, **119**, 428; Rev. intern. des falsific. 1895, S. 123. — 14) Werder, Chem.-Ztg. 1900, **24**, 968. — 15) Medicus u. Wallenstein, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1902, **5**, 1092. — 16) Berg, Chem.-Ztg. 1908, **32**, 777.

enthält das Bienenwachs Ester, die fast geruchlos sind und teils aus Cholesterinestern einer flüssigen und einer festen, ungesättigten Säure sowie fester, gesättigter Säuren, teils aus sehr viel Myricylpalmitat, wenig Cerylcerotinat und Spuren eines Esters von einem Alkohol $C_{25}H_{52}O$ oder $C_{26}H_{54}O$ bestehen. Die Menge der Cholesterinester beträgt über 0,6 % mit mindestens 0,32 % Cholesterinalkoholen. Die freien Säuren des Wachses bestehen zum größten Teil aus Cerotinsäure mit etwas Melissinsäure, zum kleineren Teil aus einem in 80 %igem Alkohol löslichen Gemenge (1,04 % vom Wachs) von festen und flüssigen, gesättigten und ungesättigten Säuren von unbekannter Zusammensetzung, das bei 23°—30° schmilzt und in gebleichtem Wachs auch etwas Palmitinsäure enthält. Die veresterten Alkohole und Cholesterine scheinen in sehr geringen Mengen auch in freier Form vorhanden zu sein, sie verursachen eine Acetylzahl von etwa 15—16. Schließlich enthält das Wachs 12,7—17,5 % Kohlenwasserstoffe, davon Heptakosan und Hentriakontan in Mengen von zusammen 5—6 %. Ob Laktone im Bienenwachs vorhanden sind, ist noch nicht erwiesen. Die Schwerverseifbarkeit einiger Wachsarten deutet jedoch darauf hin[1]. Die alifatischen Wachsalkohole in freiem oder verestertem Zustande entwickeln mit Kalikalk bei 250° 53,5—57,5 ccm Wasserstoff aus jedem Gramm Wachs. Die ungesättigten Bestandteile des Bienenwachses können 6,5—13 % Jod aufnehmen.

Diese Daten gelten nur für die mitteleuropäischen Wachse, nicht für manche andere, insbesondere italienische, nordafrikanische und ost- und südasiatische Wachse von abweichenden physikalischen und chemischen Eigenschaften (s. unten: Beschreibung der Wachssorten und Tabelle 91).

Aus obiger Zusammenstellung geht hervor, daß die besonders früher beliebte Darstellung der bei der v. Hüblschen Wachsprüfung erhaltenen Resultate in Prozenten Cerotinsäure und Myricin (Myricylpalmitat) falsch ist. Nach der üblichen Berechnungsart (Säurezahl × 7,308 = Cerotinsäure, Esterzahl × 12,05 = Myricin) würde z. B. ein von A. und P. Buisine analysiertes Wachs aus Gatînais mit den Zahlenwerten:

Tabelle 82.

Säurezahl	20,5
Esterzahl	73,1
Kohlenwasserstoffe	12,7 %

folgende Zusammensetzung haben:

Cerotinsäure	15,0 %
Myricin	88,1 %
Kohlenwasserstoffe	12,7 %
Aromatika, Farbstoff ca.	0,4 %
Zusammen:	116,2 %

Diese falsche Berechnungsart hat schließlich dahin geführt, daß man Bienenwachs als ein Gemenge aus Cerotinsäure, Myricin und Kohlenwasserstoffen ansah und völlig vergaß, daß es zu mindestens 20 % noch unbekannte Stoffe enthält.

Verhalten bei Destillation. Lewy[2] hat das Bienenwachs der fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck unterworfen, wobei er einen sauer reagierenden Wachsgeist, dünnflüssiges Wachsöl und ein leicht erstarrendes, dickes Öl, die Wachsbutter, erhielt, in welcher er noch Palmitinsäure, einen Kohlenwasserstoff Melen $C_{30}H_{60}$ usw. nachwies. Diesen Kohlenwasserstoff fanden auch Greshoff und Sack[3] mit dem Siedepunkt 240° bis

1) Berg, d. e.; Bohrisch, Arch. wiss. Tierhlk. 1918, **44**, Suppl. 357. — 2) Lewy, Ann. 1832, **2**, 255. — 3) Greshoff u. Sack, Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1901, S. 65; Chem.-Ztg. 1901, **25**, Rep. 177.

250°. Ein Naphthen, wie G. und S. annehmen, dürfte es aber wohl nicht sein. Weiter fanden sie einen bei 63° schmelzenden Körper $C_7H_{14}O_2$ (?) und eine olefinische Substanz, Schmp. 56°. Siehe auch bei Wachsöl, S. 612.

Engler[1]) fand durch Druckdestillation ungefähr dieselben Resultate wie bei anderen Fetten[2]). Das Rohdestillat besaß ein spez. Gew. von 0,799 und ergab bei der fraktionierten Destillation:

bis 70°	2,0 %	130°—290° . . .	44,0 %
70°—130°	7,3 %	fester Rückstand .	46,7 %

Die Fraktion 130°—290° hatte die wesentlichen Eigenschaften der entsprechenden Petroleumfraktion.

Eigenschaften der verschiedenen Handelssorten.

Die oft erheblichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Wachssorten sollen im folgenden beschrieben werden.

Deutsches Bienenwachs. Die Bienenzucht wird in Deutschland naturgemäß besonders in den großen Niederungen betrieben, wo die Bienen auf der Heide oder auf den Wiesen reichliches Futter vorfinden, z. B. in Schleswig-Holstein, Oldenburg, Westfalen, Mecklenburg, Pommern, Brandenburg, in der ostpreußischen Heide, Bayern, einigen Gegenden von Thüringen und vor allem in der ausgedehnten Lüneburger Heide. Das deutsche Wachs zählt zu den besten Sorten; es ist rein hellgelb, fest, zäh und feinkörnig, riecht honigartig und läßt sich sehr gut bleichen. Nur Neuhüttener Wachs ist bedeutend dunkler und sehr schwer bleichbar.

Deutsches Wachs kommt in Broten verschiedener Form im Gewicht von 0,5 kg bis 250 kg in den Handel. Trotz des niedrigen Schutzzollsatzes von 10 M pro 100 kg ist der Preis doch verhältnismäßig hoch: 285—305 M pro 100 kg. (Alle Preisangaben im folgenden beziehen sich, wo nichts anderes gesagt wird, auf das Jahr 1908.) Da Deutschland selbst sehr viel Wachs verbraucht und außerdem sehr viel fertige Fabrikate, vor allem Kirchenkerzen exportiert, müssen jährlich große Mengen Rohwachs importiert werden. Der Import betrug im Hamburger Hafen allein:

1886	97750 kg
1887	69600 „
1888	61950 „
1889	135500 „
1890	161500 „

Dann nahm der Import in den neunziger Jahren einen mächtigen Aufschwung und betrug im Jahre:

1903	1108000 kg
1904	1421000 „
1905	1737000 „
1906	2190000 „
1907	2376000 „

An dieser Einfuhr waren beteiligt:

	1889	1890	1906	1907
Chile, Brasilien, Argentinien	mit 32600 kg	44500 kg	210000 kg	297000 kg
Kalifornien	„ 4500 „	6000 „	?	?
Westindien und Kuba . .	„ 7900 „	32500 „	455000 „	580000 „
Westafrika (Angola, Bissao, Benguela, Gambia) . . .	„ 60000 „	28000 „	343000 „	241000 „

1) Engler, Ber. 1900, **33**, 11. — 2) Vgl. auch Bd. I, S. 154 und ds. Bd. S. 743.

Tabelle 83.

		1889	1890	1906	1907
Madagaskar	mit	17500 kg	25000 kg	187000 kg	190000 kg
Mozambique und Zanzibar .	„	3000 „	10000 „	142000 „	168000 „
Deutsch-Ostafrika	„	—	—	480000 „	575000 „
Abessinien	„	—	—	128000 „	170000 „
Marokko	„	4000 „	21500 „	122000 „	140000 „
Algier	„	—	—	15000 „	18000 „
Mexiko	„	—	—	4000 „	—
die Levante	„	—	—	15000 „	18000 „
Italien	„	—	—	7500 „	5000 „
Spanien und Portugal . .	„	—	—	75000 „	28000 „
Schweden	„	—	—	8000 „	4000 „

Auch das skandinavische, besonders das schwedische Bienenwachs wird hoch geschätzt. Es ist durchschnittlich etwas heller gelb als das deutsche Wachs, feinkörnig, sehr hart und von sehr guter Bleichfähigkeit. Es kommt in 1—5 kg schweren Broten von flach-halbkugeliger Form in Säcken oder Kisten zu 100 kg in den Handel.

Das holländische Bienenwachs ist den beiden vorhergehenden durchaus ebenbürtig. Holland verbraucht selbst viel Wachs, so daß nur wenig ins Ausland geht, und zwar in 20—40 kg schweren, niedrig-zylindrischen Blöcken.

Ähnliches, aber nur wenig Wachs produziert Belgien, das für den Wachshandel hauptsächlich Durchgangsstation ist: so betrug im Jahre 1890 der Import 381000 kg, wovon 227000 kg, hauptsächlich nach Deutschland, wieder ausgeführt wurden.

Trotz hoher Inlandsproduktion führt Rußland sehr viel Bienenwachs ein. Im Jahre 1900 wurde der Bedarf auf 2¹/₃—3 Mill. kg geschätzt, dürfte aber noch größer sein. Das russische Wachs fällt sehr verschieden aus (das beste Wachs soll das südliche Sibirien und die Ukraine liefern) und wird sehr oft gefälscht. Von allen polnischen Wachsen, die Verf. untersucht hat, waren keine 10 % rein, und ein reines russisches Wachs ist ihm überhaupt noch nicht in die Hände gekommen.

Auch die österreichisch-ungarischen sowie galizischen Wachse bilden in Deutschland keinen Handelsartikel. Sie sind etwas tiefer goldgelb als die deutschen, fest, kernig und gut bleichbar. Sie kommen gewöhnlich in abgestumpften Kegeln in den Handel; was nicht im Lande selbst verbraucht wird, geht hauptsächlich nach Rußland. Das galizische Wachs ist sehr oft gefälscht. Gutes, einheimisches Wachs kostet in Wien etwa 350—355 Kronen, gebleichtes 419—444 Kronen pro 100 kg.

Die europäische Türkei liefert ebenfalls ein sehr schönes, hellfarbiges und hartes Wachs, das jedoch sehr selten in reinem Zustande in den Handel kommt. Die Hauptexportorte sind Üsküb und Saloniki. Dasselbe gilt für das griechische Wachs, wovon jährlich etwa 384 t produziert werden.

Das französische Wachs kommt in zwei Typen vor. Das aus den nördlichen und westlichen Departements (vor allem Nord, Sommes, Gatînais, Normandie und Bretagne) stammende ist dem deutschen ähnlich: sehr plastisch, aber etwas weicher und rötlicher. Das Wachs der südlichen Departements (Marseille, Les Landes, Languedoc, Alpes maritimes) dagegen ist dem italienischen sehr ähnlich: sehr weich, fast schmierig, von orangegelber Farbe und ausgezeichnet lieblichem, orangeblütenähnlichem Geruch. Während das nordfranzösische leicht bleichbar ist, eignet sich das südfranzösische Wachs nur für die chemische Bleiche. Die Wachsproduktion Frankreichs zeigt nach der amtlichen Statistik seit zwei Dezennien eine deutliche Abnahme:

Tabelle 84.

Jahr	Zahl der Bienenstöcke	Wachsproduktion in kg	Totalwert in Frs	Durchschnittspreis, Frs pr kg
1852	1956241	1452503	2722870	—
1862	2426578	2512331	6141878	2,45
1882	1974559	2632742	6165660	2,34
1892	1603572	2394582	5091565	2,12
1896	1623054	2250462	4180307	2,13

sie deckt auch den Bedarf nicht, weshalb viel Wachs vor allem aus Tunis, Algier und Marokko eingeführt wird.

In Spanien dagegen wird bedeutend mehr Wachs erzeugt als verbraucht: es ist kräftig hellgelb, von nicht unangenehmem Geruch, fest, plastisch und verhältnismäßig leicht bleichbar, wird aber im großen fabriksmäßig mit Ceresin und Karnauba verfälscht. Der Wert der spanischen Ausfuhr betrug 1910: 584000, 1911: 777000 Pesetas.

Das portugiesische Wachs, über das Mastbaum[1]) ausführliche Mitteilungen gemacht hat, kommt in sargdeckelähnlichen Blöcken (gamellas) in den Handel, zwei Blöcke bilden einen Packen (fardo). Das portugiesische Wachs ist wegen der stark betriebenen Fälschung fast außer Kurs, weshalb die Produktion stark zurückgegangen ist: während sie 1879 noch 2000 t betrug, erreichte sie im Jahre 1903 nur ca. 1100 t, wovon etwa 80,3—273,9 t jährlich ausgeführt werden.

Das italienische Wachs kommt hauptsächlich über Mailand, Livorno und Genua auf den deutschen Markt; es zeigt wie das französische zwei Typen. Das von den großen Inseln (Korsika, Sardinien) kommende Wachs ist dem spanischen vollkommen ähnlich, das Wachs des Festlands dagegen ist weich, fast schmierig und satt orangegelb bis orangerot. Nach Guaresci und Camilla wird es von einer besonderen, gelben Bienenvarietät: *Apis ligustica* Spinola, produziert. Es ist sehr grobkörnig und nur sehr schwer bleichbar, zeichnet sich aber durch einen ungemein lieblichen und doch kräftigen, orangeblütenähnlichen Geruch aus, eignet sich deshalb wenig zur Kerzenfabrikation, aber um so mehr zu Gelbwachsartikeln. Trotz des großen Bedarfs im Lande selbst exportiert Italien große Mengen Bienenwachs; es kommt gewöhnlich in flachen, konischen oder pyramidalen Broten im Gewicht von 5—20 kg in den Handel, wird aber sehr oft mit geringen Mengen Olivenöl oder Fett verfälscht.

In Farbe und Konsistenz dem italienischen sehr ähnlich ist das marokkanische Wachs, das noch etwas weicher und grobkörniger ist und einen sehr schlechten, unangenehmen, muffigen Geruch besitzt; trotz seiner dunkelorangeroten Färbung ist es leicht zu einem gelblichen Weiß bleichbar. Es kommt als Marokko-, Mogador- oder Casablancawachs gewöhnlich in großen, flachrunden Broten von 40—50 kg Gewicht in den Handel und wird in Paris mit 340—345 Frs, in Hamburg mit 270 bis 275 M exklusive Zoll bezahlt. Die Ausfuhr aus Marokko betrug 1911: 340000 kg im Wert von 898640 M; davon gingen nach Frankreich 35000 kg, nach Deutschland 269000 kg.

Das Wachs aus Algier ist dem marokkanischen ähnlich. Der Export geht fast vollständig nach Frankreich und betrug im Jahre 1900 59000 kg; Preis in Paris 329 bis 335 Frs pro 100 kg.

Das sehr ähnliche Tuniswachs geht ebenfalls fast ausschließlich nach Frankreich, wo es jedoch niedriger als das Algierer Wachs bezahlt wird. Der Export ist bedeutend und erreicht oft einen Wert von über 250000 M.

Das Belladiwachs, das aus Ägypten leider nur in geringen Mengen ausgeführt wird, ist von allen Wachssorten das für Bleichzwecke geeignetste. Die Farbe ist hellbläulichgrün bis grünlichhellgelb und wird schon nach ganz kurzer Sonnenbleiche blendend blauweiß. Das Wachs ist sehr hart und fest und sehr feinkörnig im Bruch; der Geruch ist weniger angenehm und erinnert am meisten an den des grünen Edelschimmels der feineren Käsesorten. Es eignet sich besonders für feinste kosmetische und pharmazeutische Präparate und wird demgemäß 10—15 M pro 100 kg teurer als andere feinste Wachssorten bezahlt. Fälschungen (mit Talg oder Paraffin) sind selten.

Die abessinischen und Aden-Wachse sind ebenfalls viel härter als die nordafrikanischen Wachse, lebhaft gelb mit rötlichem Stich, von blütenartigem Geruch und ziemlich guter Bleichfähigkeit. Sie kommen in großen, flach-viereckigen Platten von 15—20 kg Gewicht in den Handel; die Unter- und Seitenflächen sind gewöhnlich etwas schmierig, da die Eingeborenen die Unsitte haben, die Formen des besseren Loslösens halber mit Fett einzuschmieren. Es wird auch sonst, besonders mit Hammeltalg, ausgiebig gefälscht. Fünf bis sechs Platten sind erst in dünnes Leinen, dann in dicke Bastmatten und schließlich noch in starke Leinwand eingenäht und mit starken Baststricken verschnürt. Von den Märkten im Innern (Harrar, Adua, Atigerat, Gondar usw.) werden je zwei solche Ballen auf den Rücken von Mauleseln in monatelanger Reise nach den Exporthäfen (Massauha, Suakin) geschafft. Preis in Hamburg exklusiv Zoll etwa 230—270 M pro 100 kg. Die Ausfuhr betrug:

1) Mastbaum, Ztschr. f. ang. Chem. 1903, **16**, 647.

	1908	1909
Kilogramm	366723	439537
im Wert von M . .	733600	871848

Dieselbe Unsitte des Einfettens herrscht übrigens längs der ganzen ost- und westafrikanischen Küste, wo man sich jedoch zu diesem Zwecke des Palmöls bedient. Die oft mehrere Zentimeter starke schmierige Schicht aus Palmöl und Wachs muß vor der Verarbeitung erst abgeschabt werden. Oder es enthält, wenn es einfach in Gruben in der Erde gegossen wurde, außerordentliche Mengen Schmutz, Sand und Steine. Die Wachse von Mombassa, Zanzibar, Deutsch-Ostafrika und Mozambique sind alle mittelgut bleichende, hellfarbige Wachse, die gern gekauft werden. Sie sind lebhaft gelb bis rötlichgelb, härter als die nordafrikanischen Sorten und ziemlich feinkörnig im Bruch.

Das Mombassawachs ist nach dem einzigen Ausfuhrhafen in Britisch-Ostafrika genannt. Die Qualität ist gut, nur ist der Schmutzgehalt gewöhnlich sehr groß, während Fälschungen selten sind. Der größte Teil der Ausfuhr geht nach Hamburg, fast der ganze Rest nach London.

Das von der Insel Zanzibar kommende Wachs ist ebenfalls von mittelguter Beschaffenheit; besonders zeichnet sich die Originalware, das durch Gießen in Löcher im Tonboden erhaltene Knüppelwachs trotz einer dicken Schmutzschicht, durch helle, bisweilen fast weiße Farbe und große Reinheit aus. Die in den europäischen Faktoreien zu großen, vierkantigen Blöcken umgeschmolzene Ware ist aber nicht selten stark verfälscht.

Deutsch-Ostafrika liefert ebenfalls eine ganz gute Qualität, die jedoch leider oft stark überhitzte oder völlig verbrannte Stücke enthält; diese müssen ausgelesen werden. Der Schmutzgehalt des etwas rötlichen Wachses ist gewöhnlich groß[1]). Das Exportgeschäft, das in erfreulichem Wachsen begriffen ist, liegt hauptsächlich in den Händen der Deutsch-Ostafrikanischen Gesellschaft, die das Wachs über Lindi, Kilwa, Bagamoyo, Dar-es-Salam, Tanga und Pangani nach Hamburg verschifft.

Das Wachs aus Portugiesisch-Ostafrika wird über Mozambique, Beira, Ibo, Imbane und Quilimane ausgeführt und geht gewöhnlich unter dem Namen Mozambique-, seltener Beirawachs; es enthält gewöhnlich sehr viel Schmutz, oft auch absichtlich zugesetzte Beschwerungen, gerade wie das Madagaskarwachs. Fast immer ist das Wachs in den großen Faktoreien zu großen, an 100 kg schweren, flach runden oder kubischen, in Bastmatten verpackten Blöcken umgeschmolzen worden, wobei oft gefälscht wird. Der Preis in Hamburg ist etwa 270 M.

Das Madagaskarwachs ist ursprünglich gut und dem ostafrikanischen völlig ähnlich, hellfarbig bis schwach rötlich, hart und feinkörnig, aber gewöhnlich ist es durch Überhitzen beim Einschmelzen mehr oder minder dunkelbraun, oft sogar völlig schwarz und teilweise verkohlt; es kann dann nur durch wiederholte energische Behandlung mit Chromsäuregemisch gebleicht werden, wobei allerdings ein kaum noch wachsähnliches, großkristallinisches Produkt resultiert. Die Originalware bildet unregelmäßige, kleinere oder größere Brocken, und wird nur sehr selten verfälscht. Die seltenere, aus den Küstenfaktoreien kommende Ware bildet flach abgestumpfte, runde oder länglich-viereckige Pyramiden, in Bastmatten zu Ballen von 20—25 kg verpackt und ist oft schwer, sogar mit Steinen bis zu Kindskopfgröße gefälscht. Die hauptsächlichsten Ausfuhrhäfen sind Tamatave (Durchschnittspreis 2,50 Frs), Manandjary (2,50 Frs), Vatomandry, Farafangana, Majunga (2,00 Frs), Analalava, Diégo-Suarez, Vohémar (2,00 Frs) und Maroansetra (1,45—1,60 Frs). Die Ausfuhr betrug im Jahre 1907 rund 290000 kg im Wert von rund 699000 Frs und kommt größtenteils über London, Hamburg, oder Le Havre in den Handel. In Hamburg werden etwa 263—266 M, in Le Havre 255—265 M pro 100 kg bezahlt.

Von den westafrikanischen Wachsen kommt für den Weltmarkt fast ausschließlich das Wachs aus den portugiesischen Kolonien (Angola, Benguela, Loanda, Mossamedes, Senegambien, den Oasen bis Bissao Wadda) und deren Hinterland bis zur südlichen Sahara in Betracht, die große Quantitäten meistens über Lissabon exportieren. Die Durchfuhr über Portugal betrug im Jahre 1901 602 t Wachs,

1) Vosseler, Der Pflanzer 1908, **4**, 113.

das fast ausschließlich nach Deutschland (341,9 t) und Rußland (258,7 t) weiterging. Weiter kommen als wachsproduzierende Gebiete noch Sierra Leone, Gambia und Senegal in Betracht, die ihre Wachse über Hamburg, Le Havre, Liverpool, London und Rotterdam ausführen. Das heller oder dunkler graugelbe, bisweilen durch Überhitzung gebräunte Wachs ist feinkörnig und außerordentlich zäh und plastisch (strong waxes!), weshalb es besonders als „Handwachs" bei der Herstellung größerer Kirchenkerzen geschätzt ist. Es bleicht gut, enthält aber oft sehr viel (bis 20 %) Schmutz, oft auch viel Palmöl, und eignet sich im letzteren Falle nicht für Bleichzwecke, weil der Palmölgehalt an der Sonne einen rötlichen Ton gibt. Solche Wachse können etwas verbessert werden, falls man sie statt mit Schwefelsäure beim Umschmelzen mit etwas Kalilauge und dann, wenn nötig, mit Säure kocht[1]). Das Handelsformat des Wachses aus den portugiesischen Kolonien ist der große, sargdeckelähnliche Block, bisweilen (Angola) im Gewicht von 150 kg. Gute Benguelaware notiert in Hamburg exklusive Zoll 272—273 M pro 100 kg.

Geringere Bedeutung für den europäischen Handel besitzen die amerikanischen Wachse, obgleich einige dieser Sorten zu den allerbesten Bleichwachsen zu zählen sind. Die Vereinigten Staaten produzieren wohl viel Wachs in vorzüglicher Qualität, verbrauchen es aber selbst. Auch der Export aus Zentral- und Südamerika geht größtenteils nach den Vereinigten Staaten.

Das Chile- oder Valdiviawachs dürfte wohl nächst dem Belladi das beste aller Bleichwachse sein; es ist ganz blaßgelb, oft bläulich, grünlich oder fast vollkommen weiß, fest, hart, sehr feinkörnig und besitzt einen außerordentlich feinen, vanilleartigen Geruch. Das Chilewachs kommt noch in größeren Quantitäten nach Hamburg, wo man pro 100 kg 288—290 M exklusive Zoll notiert.

Das brasilianische Bienenwachs ist in allem dem Chilewachs ähnlich, nur etwas satter in Farbe und deshalb nicht ganz so leicht bleichbar, obgleich es immer noch zu den allerbesten Bleichwachsen zählt. Die kleinen, rundlichen Brote oder größeren viereckigen Blöcke kosten in Hamburg 282—288 M pro 100 kg exklusive Zoll.

Äußerlich ist das argentinische Wachs den beiden vorhergehenden ziemlich ähnlich, verhält sich aber beim Bleichen ganz anders: auch mehrmonatliche Sonnenbleiche ist fast ohne Einfluß, aber durch chemische Bleiche mit nachfolgender kurzer Sonnenbleiche liefert auch dieses Material ein schön schneeweißes Produkt.

Das Kuba- oder westindische Bienenwachs von den Antillen zeichnet sich besonders durch große Härte und schönen, feinkörnigen Bruch aus; es scheint ausschließlich von wilden Bienen zu stammen, wenigstens wechselt die Farbe wie sonst bei keinem zweiten Wachs von fast reinem Weiß oder schönstem Hellgelb bis zum dunkelsten Braun. Es zählt zu den gutbleichenden Wachsen und ist hoch geschätzt, wird aber leider sehr häufig mit Mehl, Fett oder Harz gefälscht. Es kommt in kleinen Originalstücken und -broten in großen Kisten ziemlich häufig nach Hamburg, wo die besseren Sorten 276—278 M, die geringeren (Domingo) nur 270—274 M pro 100 kg exklusive Zoll kosten.

Hierher müssen auch die Wachse von den Sandwichinseln (Tahiti, Haiti) gezählt werden, die dem Antillenwachs in allem sehr ähnlich sind. Preis in Hamburg je nach der Ware 255—278 M exklusive Zoll.

Bis vor etwa einem Jahrzehnt kamen von asiatischen Ländern nur die Mittelmeerküsten als Wachslieferanten in Betracht. Darunter genießt seit alters her das Wachs aus dem türkischen Kleinasien, das sog. Smyrnawachs, den größten Ruf: es ist lebhaft gelb bis orangegelb, läßt sich aber sehr leicht schneeweiß bleichen. Es ist sehr hart, feinkörnig und von schönem Honiggeruch. Das hauptsächlich in kleinen und kleinsten Originalformaten vorkommende Wachs bildet eine lebhaft begehrte Ware, wird aber auch überaus häufig in gröbster wie in ganz raffinierter Weise gefälscht. Preis exklusive Zoll 288—290 M pro 100 kg.

Das Palästinawachs (Caiffa, Jaffa) ist dem Smyrnaer sehr ähnlich, vielleicht noch etwas kräftiger in Farbe. Es wird aber so häufig gefälscht, daß reine Palästinaware geradezu eine Seltenheit ist.

Wenn die ost- und südasiatischen Wachse in dem Verhältnis Säure: Estern auch ziemlich große Unterschiede von den europäischen aufweisen, und statt Myri-

1) Vgl. Mastbaum, Ztschr. f. ang. Chem. 1903, **16**, 647, ferner Seifens. Ztg. 1906, **33**, 396 usw.

cylalkohol nur Cerylalkohol enthalten[1]), so sind sie doch ihren physikalischen Eigenschaften nach durchaus normal. Das ostindische Wachs (Gheddawachs) ist grau- bis braungelb oder kaffeegrün, sehr feinkörnig, hart und doch plastisch und noch nach dem Bleichen äußerst zäh. Während die hellen Sorten starken, schön fliederähnlichen Geruch besitzen, erinnern die dunkleren im Geruch am nächsten an ungebrannten Kaffee. Nach Fischer[2]) sollen die analytischen Kennzahlen von Mischungen des Gheddawachses mit gewöhnlichem Bienenwachs nicht mit den aus den Bestandteilen berechneten übereinstimmen, weil nach seiner Meinung die Säuren und Ester der ostasiatischen Wachse schon durch das Umschmelzen sich verändern. Diese Behauptung beruht offenbar auf mangelhaften Untersuchungsverfahren. Fischer behauptet weiter, daß diese Wachse häufig mit Kurkuma gefärbt werden; derartig gefärbte Wachse sind jedoch Berg bei über 700 Proben nicht vorgekommen. Die ostasiatischen Bienenwachse (Annam, China, Cochinchina, Hongkong, Siam, Tonking) sind mehr gelb bis orangerot, bedeutend weicher, aber ganz außerordentlich zäh und plastisch. Alle diese Sorten sind ziemlich schwer an der Sonne zu bleichen, werden aber durch Permanganatbleiche und darauf folgende, kurze Sonnenbleiche schön weiß und bewahren teilweise ihren charakteristischen Geruch noch. Über die Gewinnung des indischen Wachses siehe Seifenfabrikant[3]). Das Wachs der kultivierten Biene (*Apis mellifica* und ihre Kreuzungen mit den wilden Bienen) wird an Ort und Stelle verbraucht, aber seit etwa zwei Jahrzehnten hat man angefangen, die außerordentlich häufigen wilden Bienen (*Apis florea, A. indica, A. dorsata*) auszubeuten, und von ihnen stammt das nach Europa ausgeführte Wachs. Diese Bienenarten wohnen in unzugänglichen Höhlen und Felsenklüften, wohin man oft nur so kommen kann, daß der Jäger sich an einer Leine hinunterläßt. Der Honig wird nicht ausgebeutet, sondern nur das Wachs der Waben ausgeschmolzen. Über die Wachsgewinnung von der auf Sumatra Bäume bewohnenden *Apis dorsata*, siehe Schneider[4]). Das südasiatische Wachs, das über Singapore, Kalkutta, Bombay, Madras, Hongkong oder Shanghai nach London exportiert wird, kommt in quadratischen Blöcken (etwa 55×55×8 oder 10 cm) in den Handel, die einzeln in Zeitungspapier eingewickelt und in mit Zeitungspapier ausgeschlagenen, eisenbebänderten Kisten aus einem harten, spröden, zedernholzähnlichen Holze fest verpackt und zum Schluß in Bastmatten eingenäht sind. In London notiert das indische Wachs etwa 320—325 M pro 100 kg; es gehört also zur allerteuersten Ware[5]).

Australien bringt über Melbourne und Sidney nur sehr wenig Wachs auf den deutschen Markt. Das Wachs ist hellgelb, von gutem Honiggeruch und guter Bleichfähigkeit, aber vielleicht etwas weicher und grobkörniger als das deutsche. Interessant ist, daß die kleine, einheimische, stachellose Biene von den eingeführten deutschen und italienischen Bienen fast völlig ausgerottet worden ist. Der Wert des Wachsexports aus Australien betrug 1906 nur 981 Pfd. St. gegen 4270 Pfd. St. 1905.

Untersuchung des Bienenwachses.

Allgemeines.

Das Bienenwachs ist von allen technisch benutzten Wachsarten bei weitem das teuerste und wurde deshalb stets gern verfälscht, um so mehr, als man früher zur Beurteilung einer Wachsprobe ausschließlich auf Härte, Glanz, Verhalten beim Kneten und Kauen, Geruch des Wachses in der Kälte und

---

1) Lipp u. Kuhn, Journ. f. prakt. Chem. 1912, [2], **86**, 184. Über die Säuren des Gheddawachses vgl. Klofac, Inaug. Diss. München 1914. — 2) Fischer, Ztschr. f. öffentl. Chem. 1915, **21**, 177, 303. — 3) Seifenfabrikant 1904, **24**, 1097, Eigenberichte aus Indien; vgl. v. Buttel-Reepen, Mitteil. a. d. zool. Mus. z. Berlin 1906, **3**, Heft 2. Hooper, Agricult. Ledger 1904, Nr, 7. — 4) Schneider, Ztschr. f. wiss. Insektenbiol. 1908 (2), **4**, 447. — 5) In Seifens. Ztg. 1908, **35**, Nr. 35—37, wird dem indischen Bienenwachse jeder Wert abgesprochen — kein Wunder, wenn es, wie der Verf. behauptet, schon zu 80 M pro 100 kg zu haben ist!

beim Verbrennen angewiesen war, Proben, an die mancher kleine Fabrikant sich noch heute hält, wenn er auch noch einige Farbenreaktionen oder Reagenzglasversuche, vielleicht sogar die Schmelzpunktbestimmung mit heranzieht. Der geübte Kenner findet freilich auf diese Weise leichter Fälschungen als der in diesem Spezialfach wenig bewanderte Chemiker mit Hilfe der Analyse. Die Fälschungen betragen nämlich oft nur wenige Prozente, da einmal dem professionellen Wachsfälscher ein kleiner aber sicherer Gewinn genügt, außerdem aber vielfach verfälschte und unverfälschte Ware im Zwischenhandel mit oder ohne Absicht vermischt wird, schließlich auch manche Kleinfabrikanten törichter Weise etwas Talg zusetzen, um den Bleichprozeß zu beschleunigen. Besonders für rituelle Zwecke (Kirchenlichter) wird aber von jeder Kirche vollkommen reines Wachs verlangt, weshalb man selbst auf kleine Verfälschungen fahndet: „Du sollst nicht versuchen, Deinen Gott mit gefälschtem Opfer betrügen zu wollen", und manche Geistliche lassen regelmäßig die Wachskerzen, die für den Kultus benutzt werden, chemisch untersuchen; deshalb suchte man nach exakten Methoden. Als erster zog Becker[1]) zur Beurteilung des Bienenwachses die Köttstorfersche Verseifungszahl heran. Seine Methode wurde dann gleichzeitig von Hehner[2]) und von v. Hübl[3]) in fast derselben Weise ausgebaut. Seitdem ist viel über dieses Thema veröffentlicht, so daß wir jetzt eine ganze Anzahl Methoden zur Untersuchung des Bienenwachses besitzen, die zusammen und in der Hand eines Spezialisten wohl geeignet sind, auch die raffiniertesten Verfälschungen zu entdecken. Das verständnisvolle Lesen einer guten Wachsanalyse erfordert aber viel Scharfsinn und vor allem Erfahrung wie bei einer Weinanalyse, und auch hier sei schon auf den Unterschied zwischen gebleichtem und ungebleichtem Wachs aufmerksam gemacht.

Der Analysengang.

Probenahme: Das Material muß erst durchgesehen werden, ob es gleichmäßig ist. Bei manchen überseeischen Wachsen enthält die Lieferung vielfach eine Unmenge Brote verschiedener Form, die man zerschlagen muß und aus denen sorgfältig ein oder mehrere Durchschnittsmuster gezogen werden[4]). Bei der Entnahme werden verdächtige Stücke ausgesondert und später für sich allein untersucht. Die übrigen Muster werden im Wasserbade zusammengeschmolzen und so lange in der Wärme belassen, bis sie sich völlig klar abgesetzt haben, wonach Wasser, Schmutz oder andere unschmelzbare Substanzen erkannt und nötigenfalls bestimmt werden können. Bisweilen enthält das Wachs so viel Pollenkörner, daß es zwecks Klärung im Warmwassertrichter filtriert werden muß. Mit Mehl oder ähnlichem versetztes Wachs ist ebenfalls trübe oder völlig undurchsichtig und schmutziggrau gefärbt. Auf Zusatz von heißem Wasser und Umrühren verwandelt sich das mit Mehl verfälschte Wachs in eine bis-

---

1) Dinglers p. J. 1879, **234**, 79. — 2) Analyst 1883, **8**, 16; Dinglers p. J. 1884, **251**, 168. — 3) Dinglers p. J. 1883, **249**, 338. — 4) Bisweilen kann man hierbei sehr merkwürdige Überraschungen erleben; so hat Verf. in afrikanischen Wachsen kindskopfgroße Steine, Holzblöcke usw. gefunden. Eine Zeitlang schien in Ostafrika eine sonderbare Fälschungsart sehr beliebt, beim Zerschlagen der Brote zeigten sich diese nur als ziemlich dünne Wachskrusten, die einen nassen, torfähnlichen Schmutzklumpen umhüllten. Ein anderes Mal wurde in einem Smyrnaer Wachs ein kiloschwerer Klumpen Ziegentalg gefunden.

weilen fast feste, gelatinöse Masse. In solchen Fällen muß man in warmem Chloroform lösen, filtrieren und durch Erwärmen im Vakuum das Lösungsmittel wieder entfernen. Das vollkommen klare Durchschnittsmuster gießt man in ein Becherglas, rührt es kurz vor dem Erstarren gut durch und gießt es zu dünnen, schnell erkaltenden Platten, Stangen oder dgl. aus, um einer Entmischung des Wachses vorzubeugen.

Man pflegt stets folgende Prüfungen anzustellen: v. Hüblsche Wachsprobe, Schmelzpunkt, spezifisches Gewicht, qualitative Prüfung auf Stearin, Harz und Glyzerin. Dem erfahrenen Wachschemiker genügen gewöhnlich die so erhaltenen Daten. Dem weniger Geübten aber kann nicht eindringlich genug geraten werden, unter allen Umständen eine vollständige Analyse auszuführen. Auch der Geübte wird, falls bei den Vorproben Zweifel an der Reinheit der Probe entstanden sind, auch die Buchnerzahl und die Jodzahl, eventuell noch den Gehalt an Glyzerin oder Kohlenwasserstoffen bestimmen.

Die Art der Beimengung erkennt man außerdem an den veränderten physikalischen Eigenschaften, die für reines Wachs S. 548 beschrieben sind.

Vorproben.

Reines Wachs klebt beim Zerschneiden mit einem kalten Messer nur an der Schneide der Klinge, andernfalls ist wahrscheinlich Talg oder Harz vorhanden. Freilich sind auch reine italienische, südfranzösische oder nordafrikanische Wachse etwas klebrig.

Beim Kneten soll das Wachs in der Hand weich und plastisch werden, aber nicht schmieren oder kleben. Die Oberfläche des gekneteten Wachses ist stumpf; stark glänzende Oberfläche deutet auf Paraffinzusatz. Ist das Wachs schmierig, so liegt wahrscheinlich ein Zusatz von Talg, Japanwachs oder überhaupt Glyzeriden vor; ist es klebrig oder gar fadenziehend, so hat es Harzzusatz bekommen. Ceresinhaltiges und in geringem Grade auch fetthaltiges Wachs wird beim Kneten porzellanartig weiß, bei größerem Ceresinzusatz geradezu bröckelig. Reines Wachs muß nach dem Durchkneten kurz reißen, während ein Wachs mit größerem Gehalt an Weich- oder Schuppenparaffin sich zu Bändern ziehen läßt.

Wasserbestimmung.

Zur Bestimmung des Wassergehalts verfährt man in derselben Weise wie bei der Butter, indem man das geschmolzene Wachs in Sand, Watte oder Papier aufsaugt und dann möglichst rasch trocknet, da Wachs nicht völlig unempfindlich gegen heiße Luft ist. Bei einer angenäherten Wasserbestimmung braucht man allerdings nicht sehr ängstlich zu sein; man kann in dem Falle sogar langsam über freier Flamme erhitzen, bis ein über das Wachs gehaltener kalter Gegenstand, z. B. ein Uhrglas, nicht mehr beschlägt.

Schmutzbestimmung.

Um den Schmutzgehalt zu bestimmen, löst man das Wachs in Benzol oder Chloroform, filtriert durch ein getrocknetes Filter, wäscht aus, trocknet und wägt. Will man dagegen nur den voraussichtlich bei Reinigung des Wachses im Betriebe entstehenden Verlust (Abgang) vorher bestimmen, so kocht man etwa 100 g Wachs wiederholt mit Wasser, dem man etwa 10 %

Schwefelsäure oder noch besser Oxalsäure zugesetzt hat, läßt erkalten und entfernt dann jedesmal vorsichtig die sich unten ansammelnde Schmutzschicht, trocknet den Wachskuchen mit Fließpapier ab und wägt ihn.

Über die Bestimmung von Mehl im Bienenwachs siehe Chem.-Ztg. 1902, **26**, 310.

Spezifisches Gewicht.

Das spezifische Gewicht des Wachses wird gewöhnlich durch die Schwimmethode oder durch Wägung und Volummessung bestimmt[1]).

Am sichersten ist jedoch die Bestimmung im Piezometer nach Ubbelohde. Alle drei Methoden sind im I. Bande S. 316—317 beschrieben. Die Temperatur muß in der S. 309 beschriebenen Weise berücksichtigt werden, der Ausdehnungskoeffizient für Wachs ist 0,00084. Man muß darauf achten, daß keine Blasen in dem Wachs sind oder Luftblasen außen daran haften, leichter läßt sich dies erreichen, wenn man nach Berg 80%igen Alkohol statt Wasser benutzt[2]). Zur Herstellung von Kugeln für die Schwimmprobe läßt man das geschmolzene Wachs in ein zu $^2/_3$ mit Alkohol gefülltes Reagenzglas eintropfen; vorher hat man die obere Schicht des Alkohols heiß gemacht, beim Einsinken entstehen vollkommen runde Kugeln, die im unteren Teil des Rohres erstarren[3]). Das Wachs soll mindestens drei Stunden erstarrt sein; kneten muß man vermeiden, weil dies das spezifische Gewicht ändern kann. Auch die Mohrsche Wage (Bd. I, S. 314) kann man nach Dieterich[4]) benutzen, indem man sich einen kompakten Senkkörper aus Wachs gießt, und diesen in Luft und Spiritus wägt. Berg benutzt zum Gießen des Senkkörpers eine schwach konische Form von vernickeltem Eisenblech, die etwa 10—12 g Wachs fassen kann, und läßt in dem so erhaltenen Wachszylinder ein Haar einfrieren, mit dessen Hilfe der Zylinder dann an die Wage angehängt werden kann. Zu beachten ist, daß man, wenn Wachs und Senkflüssigkeit nur gleiche Temperatur besitzen, nicht die Temperatur von 15° peinlich innezuhalten braucht, sondern das spez. Gew. nach Wright[5]) aus der Formel $D^{15}_{15} = \frac{0{,}988\ S}{1 - 0{,}0008\ T}$ berechnen kann, in welcher S das bei der Temperatur T gefundene, D^{15}_{15} das gesuchte, wirkliche spez. Gew. bedeutet.

Reines Bienenwachs hat gewöhnlich ein spezifisches Gewicht von 0,956 bis 0,965[6]). Bei unverdächtigem Wachs sind aber oft spezifische Gewichte bis zu 0,968 gefunden worden. Bertainchaud und Mareille[7]) geben für tunesisches Wachs sogar 0,9765 als Höchstwert an.

Schmelzpunkt.

In der Technik wird gewöhnlich der Schmelzpunkt nach Pohl bestimmt, doch haften dieser Methode zu viele Fehlerquellen an (vgl. Bd. I, S. 319, 323, 324). Auch die Bensemannsche Methode[8]) sollte endgültig verlassen werden, ebenso die Bestimmung nach der Methode der Vereinbarungen der bayrischen Vertreter der angewandten Chemie. Am sichersten ist und bleibt die Kapillarrohrmethode.

Hierbei wählt man am besten sehr dünnwandige Kapillaren, bringt die Substanz in der Kapillare zum Schmelzen und schleudert alles überflüssige Material wieder

1) Rakusin, Chem.-Ztg. 1905, **29**, 122. — 2) Vgl. auch Bohrisch u. Richter, Pharm. Centrh. 1906, **47**, Heft 11—16, Sonderdruck, S. 9. — 3) Fromme, Apoth.-Ztg. 1911, **26**, 402. — 4) Dieterich, Helfenberger Annalen 1895. — 5) Wright, Journ. soc. chem. ind. 1907, **26**, 513. — 6) Die in der Literatur bekannt gewordenen Zahlen für das spez. Gew. und die übrigen Kennzahlen des Bienenwachses finden sich in Tabelle 91 S. 577 ff. — 7) Bertainchaud u. Mareille, Monit. scientif. 1898, S. 533; Pharm. Centrh. 1898, **39**, 702. — 8) Bensemann, Repert. d. anal. Chem. Bd. **4**, S. 165; Bd. **6**, S. 202.

heraus, so daß nur ein dünner Wachsüberzug an den Wänden hängen bleibt[1]). Man erhitzt so langsam, daß die Temperatur um etwa zwei Grade in jeder Minute steigt. Bei reinem Wachs erfolgt das Klarwerden und Zusammenfließen fast gleichzeitig; bei Paraffinzusatz wird es schon weit vor dem Hinabfließen klar, während bei einem Gehalt an Karnauba das hinabgeflossene Wachs noch längere Zeit trübe bleibt.

Refraktion.

Als Vorprobe und zur Erkennung gewisser Fälschungsmittel leistet die Bestimmung der Refraktion ganz gute Dienste[2]).

Bedingung für zuverlässige Resultate ist aber, daß das Wachs auch tatsächlich geschmolzen ist; man darf also nicht, wie Prosio empfiehlt, die Untersuchung bei 64° vornehmen. Am besten wählt man 67°—75°; um vergleichbare Resultate zu erhalten, reduziert man die Ablesungen auf 40°, wobei für die Reduktion derselbe Faktor wie bei Butter und anderen Fetten auch für das Bienenwachs gültig ist ($n_{40} = n_t + 0{,}55\,t$). Die Refraktion des Bienenwachses beträgt dann 42—46[3]), während für Paraffin 22,5—30,4, für Ceresin 32,2—42,2, für sog. Stearin 29—33,3, und für Karnauba (bei 84° abgelesen) 65—69 gefunden worden ist. Bei Japanwachs ist die Refraktion nur unbedeutend höher als die des Bienenwachses: 47,6—49,7.

Prüfung auf Stearinsäure.

Vor der zur Vorprobe und qualitativen Prüfung auf Stearinsäure empfohlenen Sodaprobe muß eindringlich gewarnt werden, da die meisten Wachse, ganz besonders die afrikanischen, auch in reinem Zustande bei dieser Methode ein positives Resultat ergeben. Sehr gut als Vorprobe ist die von Röttger[4]) modifizierte Fehlingsche[5]) Probe:

3 g Wachs werden einige Minuten mit 10 ccm 80%igem Alkohol gekocht, unter Schütteln abgekühlt und filtriert. Die klare Lösung wird dann mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und und unter öfterem Umschütteln stehen gelassen; bei Anwesenheit von Stearinsäure entsteht ein kristallinischer Niederschlag. Besser als Wasser ist noch eine alkoholische Bleiacetat- oder Chlorkalziumlösung. Hierbei tritt auch bei reinem Wachs eine Opaleszenz oder nach längerem Stehen eine kleine, gewöhnlich amorphe Fällung ein. Falls nach 1—2 Stunden kein deutlicher Niederschlag eintritt, enthält das Wachs jedenfalls nicht viel, nach Bohrisch und Richter (Pharm. Centrh. 1906, Heft 16) nicht mehr als 1 % Stearinsäure. Aber auch das Auftreten eines geringen Niederschlags ist noch kein endgültiger Beweis für die Anwesenheit von Stearinsäure, denn viele ausländische, besonders westafrikanische und vor allem die stark sauren italienischen Bienenwachse geben ähnliche oder gar stärkere Reaktionen. Um also Stearinsäure einwandfrei nachzuweisen, muß man sie isolieren und durch den Schmelzpunkt identifizieren. Näheres hierüber siehe weiter unten beim gebleichten Wachs, Seite 603.

Prüfung auf Harz.

Bei der Fehlingschen Probe verrät sich auch ein Harzzusatz. Der Niederschlag ist jedoch dann nicht weiß, sondern gelblich, und nicht kristallinisch, sondern sehr feinkörnig und macht die Flüssigkeit milchig trübe. Beim Erwärmen der Flüssigkeit schmelzen die aus Wachs oder Stearinsäure bestehenden Niederschläge zu klaren Tropfen; der Harzniederschlag dagegen ballt sich beim Erwärmen zusammen, ohne völlig zu schmelzen. Nach

1) Reißert, Ber. 1880, **23**, 2241. — 2) Siehe Kremel, Chem.-Ztg. 1894, **18**, 1516; Morpurgo, Chem.-Ztg. 1898, **22**, 108; Dieterich, Chem.-Ztg. 1898, **22**, 728; Werder, Chem.-Ztg. 1898, **22**, 38, 59; Funaro, L'Orosi 1899, **22**, 109; Berg, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 752. — 3) Nach Berg (l. c.) sind die äußersten, beobachteten Refraktometerzahlen 43,2 bei polnischen und 45,9 bei Benguela-Wachs. — 4) Chem.-Ztg. 1890, **14**, 606. — 5) Dinglers p. J. 1858, **147**, 227.

Bohrisch und Richter[1]) lassen sich so 1—2 % Kolophonium kaum nachweisen, 3 % geben starke, weiße Trübung, und bei 10 % wurde die Flüssigkeit milchig.

Eine weitere empfehlenswerte Vorprobe auf Harze ist die Storchsche Reaktion (vgl. Bd. I, S. 292). Dieselbe Reaktion würde zwar auch ein mit Wollfett oder Lanolin gefälschtes Wachs geben, eine solche Fälschung ist aber, so viel Verf. weiß, bis jetzt noch nicht beobachtet worden.

Prüfung auf Neutralfett.

Zur schnellen Vorprüfung auf Glyzeride kann man schließlich etwas Wachs mit Schwefelsäure oder noch besser Kaliumsulfat erhitzen, wobei das Auftreten der stechend riechenden Akroleïndämpfe die Gegenwart von Glyzeriden (Talg, Japanwachs usw.) anzeigt. Bedeutend sicherer gelingt jedoch dieser Nachweis in der bei der v. Hüblschen Probe resultierenden Verseifungslauge.

Am wichtigsten ist die Bestimmung von Säure-, Ester- und Verseifungszahl, die v. Hüblsche Probe[2]) in der Ausführung von Berg[3]), die sog. Xylolmethode (vgl. auch S. 459).

Säurezahl: Man verfährt dabei am besten folgendermaßen: 4 g gereinigten Wachses werden in einem etwa 300 ccm fassenden Erlenmeyer aus möglichst alkaliwiderstandsfähigem (Jenaer oder Normalgeräte) Glas mit 20 ccm Xylol und 20 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler auf dem Asbestdrahtnetz über einer kleinen Gasflamme 5—6 Minuten lebhaft gekocht und nach Versetzen mit 5—6 Tropfen 10 %iger alkoholischer Phenolphthaleïnlösung (bei stark gefärbten, z. B. ostafrikanischen Wachsen, außerdem etwas Alkaliblau 5B) rasch, aber genau mit halbnormaler, absolut alkoholischer Kalilauge bis zur bleibenden Rötung titriert[4]). Scheidet sich dabei durch Erkalten Cerotinsäure aus, so stellt man bei der Titration den Kolben in etwa 80° warmes Wasser; nochmal kochen nach Zusatz von Kalilauge darf man nicht, da sonst Verseifung eintritt. Nachdem so die Säurezahl bestimmt worden ist, läßt man 30 ccm alkoholische $^1/_2$ Normal-Kalilauge zufließen und erhält eine Stunde in lebhaftem Sieden. Nun fügt man 50—75 ccm 96 %igen Alkohol zu, erhitzt ungefähr 5 Minuten lang und titriert mit $^1/_2$ Normal-Salzsäure zurück, wobei man auch hier Sorge trägt, die Titration so schnell als möglich auszuführen. Hierauf läßt man die Flüssigkeit nochmals 5 Minuten kochen, damit das von den Wandungen des Glaskolbens absorbierte Alkali wieder in Lösung geht. Die rote Färbung kehrt hierbei gewöhnlich wieder. Schließ-

1) Bohrisch u. Richter, Pharm.Centrh. 1906, **47**, H. 15. — 2) v. Hübl, Dinglers p. J. 1883, **249**, 338; Buchner, Chem.-Ztg. 1892, **16**, 1922. — 3) Berg, Chem.-Ztg. 1909, **33**, 885; Apoth.-Ztg. 1910, Nr. 81; vgl. Bohrisch u. Kürschner, Pharm. Centralh. 1910, Nr. 25, 26. — 4) Nimmt man neue Kolben zur Arbeit, so müssen diese etwa 2 Stunden lang mit wässriger Kalilauge von etwa 20° Bé ausgekocht werden, damit der festhaftende Glasstaub, der sonst von der alkoholischen Lauge angegriffen wird, sicher entfernt wird. Der zur Darstellung der Lauge dienende Alkohol muß erst über Ätzkalk destilliert werden, damit alle Substanzen, die sonst Braunfärbung des Alkohols verursachen würden, verharzt werden. Zur Herstellung der Lauge löst man dann möglichst reines, carbonatfreies Kaliumhydroxyd in dem reinsten Alkohol auf und filtriert, falls eine Trübung vorhanden sein sollte, durch Glaswolle. Eine so hergestellte Lauge hält sich beim Aufbewahren in gut verschlossenen Gefäßen Jahrzehnte, ohne mehr als höchstens schwach weingelb gefärbt zu werden. Als Rückflußkühler genügt auch ein weites, etwa 1,5 m langes Glasrohr.

lich wird endgültig bis zur Färbung titriert. Bei stark paraffin- oder ceresinhaltigen Wachsen muß man das Wiedererhitzen zweimal wiederholen.

Verseifungszahl. Das Bienenwachs ist zwar zum größten Teil leicht verseifbar, aber einige Anteile (Cholesterinester)[1]) sind äußerst schwer zu zersetzen, weshalb die gewöhnlichen Verseifungsmethoden hier, wie bei allen Wachsarten überhaupt unbrauchbar sind. Esterzahl: Verseifungszahl vermindert um die Säurezahl ist die Esterzahl.

Die Verhältniszahl, das Verhältnis zwischen der Säure- und der Esterzahl (erstere gleich eins gesetzt), ist von großer Bedeutung für die Beurteilung eines Wachses. Dies Verhältnis beträgt gewöhnlich ungefähr 3—4, nur bei ost- und südasiatischen Wachsen 9—15. Durch Mischung können natürlich alle möglichen Zwischenwerte entstehen, was gewöhnlich nicht genügend berücksichtigt wird.

Die von Benedikt und Mangold[2]) vorgeschlagene Bestimmung der Gesamtsäurezahl liefert vollkommen unbrauchbare Werte.

Buchnerzahl:

Gewöhnlich wird außer der v. Hüblschen Wachsprobe noch die Bestimmung der Buchnerzahl[3]) vorgenommen. Diese Zahl gibt an, wie viele Milligramm Kaliumhydroxyd zur Neutralisation der in kaltem Alkohol von 80 Gew.-Proz. löslichen, freien Wachssäuren nötig ist.

5 g Wachs werden im Kolben mit 100 ccm neutralem und esterfreiem[4]) Alkohol von 80 Gew.-Proz. übergossen und Kolben nebst Inhalt gewogen, 5 Minuten schwach gekocht und unter Umschütteln im kalten Wasser abgekühlt. Dann filtriert man durch ein trocknes Filter, wobei man die ersten 20 ccm wegfließen läßt (das Filterpapier hält von den ersten Anteilen etwas Säure zurück), und titriert von dem Filtrate 50 ccm mit zehntelnormaler Kalilauge mit Phenolphthaleïn als Indikator. Nach Berg läßt man vor dem Filtrieren 12 Stunden verschlossen stehen, damit die Cerotinsäure sich möglichst vollständig abscheidet, sonst bekommt man infolge Übersättigungserscheinungen zu hohe Werte.

Die kleine und nur wenig schwankende Buchnerzahl läßt leicht Fälschungen mit stark sauren Substanzen, also vor allem „Stearin“ und Harzen, erkennen.

Jodzahl: Die Jodzahl deckt leicht Verfälschungen mit Glyzeriden oder Harzen auf. Man muß darauf sehen, daß das Wachs vor der Jodzugabe völlig gelöst ist (0,5 g Wachs in 40 ccm Chloroform). Bei Gegenwart von viel Ceresin, Paraffin oder Karnaubawachs bleibt dies leicht ungelöst. Auf Zusatz der Jodlösung entsteht gewöhnlich ein Niederschlag, der jedoch sich fein verteilt und deshalb ohne Schaden ist. Nach Berg muß die Jodlösung auch bei Verwendung der Wijsschen Lösung, die gleichmäßigere und den berechneten mehr angenäherte Werte ergibt, mindestens 12 Stunden bei mindestens 20° auf das gelöste Wachs einwirken, damit die Jodabsorption völlig beendet wird (vgl. Bd. I, S. 212 und 213).

Flammpunkt. Dieser wird von Stöber[5]) zur Erkennung von Verfälschungen benutzt. Der Verfasser gibt diesen für Bienenwachs als Mittel von 11 Proben zu 242°—250° bei 752 mm Luftdruck an. Die Flammpunkte der Fälschungsmittel usw. vgl. Original.

Auf ein eigenartiges, von Alex. Leys[6]) ausgearbeitetes Untersuchungsverfahren, daß unter Umständen gute Dienste leisten kann, sei hiermit nur verwiesen.

---

1) Berg, Chem.-Ztg. 1908, **32**, 777. — 2) Benedikt u. Mangold, Chem.-Ztg. 1891, **15**, 15; vgl. Kremel, Pharm. Centralh. 1894, **35**, 598; Weinwurm, Chem.-Ztg. 1897, **21**, 519; Röttger, ebenda 1892, **16**, 1837; Berg, ebenda 1903, **27**, 752. — 3) Buchner, Chem.-Ztg. 1895, **19**, 1422. — 4) Selbstverständlich muß der Alkohol, der bei der v. Hüblschen Wachsprobe oder bei der Bestimmung der Buchnerzahl benutzt wird, vollkommen frei von Säure und Ester sein. Am besten destilliert man sich den Alkohol selbst über ungelöschten Kalk, ehe man ihn in Gebrauch nimmt. — 5) Stöber, Chem.-Ztg. 1903, **33**, 1275. — 6) Leys, Journ. Pharm. et Chim. 1912, [7] **5**, 557; ausführliches Ref. in Chem. Centralbl. 1912, **83**, II, 456. Vgl. auch Bohrisch, Pharm. Centralh. 1914, **55**, 341.

Deutung der Untersuchungsergebnisse.

Nur auf Grund der Analysenzahlen der v. Hüblschen Probe, der Bestimmungen von Schmelzpunkt, spezifischem Gewicht, Buchnerzahl und Jodzahl ein Wachs als mit dieser oder jener Substanz gefälscht zu erklären, ist ein Kunstfehler, denn es gibt reine Bienenwachse, deren Kennzahlen stark von den gewöhnlichen abweichen. Man muß deshalb sich ergebende Andeutungen über die Art der Verfälschung weiter verfolgen und das Fälschungsmittel unzweifelhaft nachweisen und identifizieren. Dazu diene folgendes: Der Schmelzpunkt reinen Bienenwachses liegt für gewöhnlich zwischen 62° und 65° (nach der Literatur 60,5° bis 66°). Niedrigerer Schmelzpunkt deutet auf Paraffin oder Glyzeride, wie Talg oder Japanwachs, ein höherer auf Harz, Montanwachs oder Karnaubawachs.

Das spezifische Gewicht (s. Tabelle 80) liegt zwischen 0,941 und 0,984, für gewöhnlich aber zwischen 0,959—0,970. Fremde Kohlenwasserstoffe (Paraffin, Ceresin, gewöhnlich leichter als 0,925), sowie Karnaubawachs (spez. Gew. 0,990) verändern es.

Die Kennzahlen der v. Hüblschen Wachsprobe schwanken ebenfalls sehr stark. In der Literatur finden sich folgende, äußerste Werte für gewöhnliches (I) und für ost- und südasiatisches Wachs (II):

Tabelle 85.

	Säure-Z.		Ester-Z.		V.-Z.		Verhältnis-Z.	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Maximum . .	23,6[1])	12,2[3])	84,9[4])	111,4[3])	106,5[6])	120,2[3])	4,5[7])	17,9[3])
Minimum . .	16,7[2])	5,3[3])	65,9[5])	75,2[3])	88,6[2])	81,8[3])	2,8[5])	7,4[3])

Mittelzahlen geben v. Hübl, A. und P. Buisine[8]), Dietze[9]), Weinwurm[10]), sowie Ahrens und Hett[11]) an, doch hält man sich jetzt wohl allgemein an die folgenden Mittelwerte (Buchner[12])):

Tabelle 86.

	gewöhnlich	Ost- und südasiatisches	
		I[13])	II[14])
Säure-Z.	17,5—21	6—9,2	7—9,2
Ester-Z.	70—78	84—93	86—94
V.-Z.	87,5—99	92—101	91—101,5
Verhältnis-Z.	3,4—4	10—14	11,7—13,5

1) Italien, Berg, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 756. — 2) Portugal, Mastbaum, Ztschr. f. ang. Chem. 1903, **16**, 647. — 3) Buchner, Chem.-Ztg. 1905, **29**, 79. Ob alle hier von B. untersuchten Wachse auch ganz rein gewesen sind, erscheint etwas zweifelhaft, denn sonst sind die Durchschnittswerte von B. denen von Berg sehr ähnlich, vielleicht sind die Esterzahlen von Berg sogar durchschnittlich etwas höher als Buchner sie findet. — 4) Madagaskar, Berg, l. c. — 5) Rußland, Lidow, Chem.-Ztg. 1905, **25**, 19. — 6) Marokko, Berg, l. c. — 7) Tunis, Bertainchaud u. Mareille, Monit. scientif. 1895, S. 533. — 8) A. u. P. Buisine, Bull. Soc. chim. Paris 1889 (3), **3**, 867. — 9) Dietze, Pharm. Centrh. 1898, **39**, 37. — 10) Weinwurm, Chem.-Ztg. 1897, **21**, 519. — 11) Ahrens u. Hett, Ztschr. f. ang. Chem. 1900, **13**, 152. — 12) Buchner, Chem.-Ztg. 1901, **25**, 21. — 13) Buchner, Chem.-Ztg. 1905, **29**, 79. — 14) Berg, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 756.

Gibt ein Wachs hiervon abweichende Werte, so muß es jedenfalls vollständig und genau untersucht werden. Bei den ost- und südasiatischen Wachsen ist die Säurezahl kleiner, die Esterzahl größer, so daß ihre Summe, die Verseifungszahl doch ungefähr normal bleibt. Durch Verschneiden erhält man natürlich Zwischenstufen, z. B.:

Tabelle 87.

	Säure-Z.	Ester-Z.	V.-Z.	Verhältnis-Z.
Deutsches Bienenwachs	20	75	95	3,75
2/3 deutsches und 1/3 ostindisches	16	80	96	5,00
1/2 " " 1/2 "	14	82,5	96,5	5,89
1/3 " " 2/3 "	12,2	85	97,2	6,97
Ostindisches Bienenwachs . . .	8	90	98	11,25

Zu niedrige Säurezahl bei gleichzeitig erhöhter Esterzahl und normaler Verseifungszahl deutet also — vorausgesetzt, daß die qualitative Prüfung auf Fälschungsmittel negativ ausgefallen ist, auf süd- oder ostasiatisches Wachs oder einen Zusatz davon.

Die Kennzahlen der gewöhnlichen Fälschungsmittel sind in Tabelle 88 vereinigt.

Über die Deutung der Untersuchungsresultate sagte schon v. Hübl: Liegt die Verseifungszahl unter 92 und ist zugleich die Verhältniszahl die des reinen Wachses, so ist Ceresin oder Paraffin beigemischt. Ist die Verhältniszahl größer als 3,8, so ist wahrscheinlich Karnaubawachs, Japanwachs oder Unschlitt zugesetzt. Ist dabei die Säurezahl kleiner als 20, so ist Japanwachs ausgeschlossen. Ist die Verhältniszahl kleiner als 3,6, so ist Stearinsäure oder Harz zugesetzt. Wenn auch die Grenzzahlen heute nicht so eng gesetzt werden dürfen, ist die hier gegebene Richtlinie für die Beurteilung doch immer noch maßgebend, wobei jedoch auch die anderen Fälschungsmittel berücksichtigt werden müssen.

In neuester Zeit ist Fischer[1]) wieder für die Beibehaltung der ursprünglichen v. Hüblschen Kennzahlen eingetreten. Es dürfte jedoch selbstverständlich sein, daß diese Werte, die sich nur auf einer geringen Anzahl von Untersuchungen gründen, notwendigerweise viel zu enge Grenzen ziehen, weshalb man bei der Beurteilung des Wachses unbedingt die neueren Resultate berücksichtigen muß.

Andererseits kann eine Probe sehr wohl bei der v. Hüblschen Wachsprobe vollkommen normale Zahlen geben, ohne überhaupt Bienenwachs zu enthalten, z. B.[2]):

37,5 Teilen	Japanwachs	mit S.-Z. 20,0;	E.-Z. 200,	
6,5 "	Stearinsäure	" " 195,0;	" 0	und
56,0 "	Ceresin	" 0;	" 0	

ergibt als Summe: S.-Z. 20,2; E.-Z. 75,0; Verhältnis-Z. 3,71.

Solche Gemische können auch aus Stearinsäure und Karnaubawachs, oder Stearinsäure mit Karnaubawachs und etwas Talg oder Japanwachs usw. kombiniert und in beliebiger Menge reinem Wachs zugesetzt werden. Man sieht also, daß man sich niemals auf die v. Hüblsche Probe allein stützen darf.

1) Fischer, Ztschr. f. öffentl. Chem. 1914, **20**, 318; 1914, **20**, 409; 1915, **21**, 53; 1916, **22**, 130, 177. Vgl. Buchner, ebenda 1914, **20**, 435; Berg, ebenda 1916, **22**, 100. — 2) Buchner, Chem.-Ztg. 1905, **29**, 79; Ryan, Scient. Proceed. of the Royal Dublin Soc. 1909, **12**, 210.

Tabelle 88. Kennzahlen der Fälschungsmittel für Bienenwachs.

	Spez. Gew. bei 15°	Schmp.	Refraktometeranzeige auf 40° reduziert	Flammpunkt bei 752 b. 753 mm	S.-Z.	Esterzahl	V.-Z.	Verhältniszahl	Buchnerzahl	J.-Z.	Viskosität im Engler-Apparat bei 100°
Bienenwachs, gelbes [1])	0,955—0,970	62°—65°	43,0—46,0	242°—250°	17,5—21,0	70—78	87,5—99,0	3,4—4,0	2,0—6,0	6,5—13,0	15,23—16,30
Bienenwachs, gebleichtes	0,955—0,975	62°—65°	43,0—46,0	249°—251°	20,0—26,0	68,5—74,0	88,5—100	2,7—3,5	2,0—7,0	5,0—12,0	16,54—17,53
Insektenwachs, chinesisches	0,970	80°—83°	—	—	Spuren	63,0	63	—	—	—	—
Karnaubawachs [2])	0,990—0,999	80°—82°	65,7—69,0	310°	0—4	73,5—86,0	73,5—87,0	—	0—0,9	4,8—8,8	42,03—43,03
Montanwachs [3])	—	77°—85°	—	—	20,9—61,2	6,3—172,5	—	—	—	12,0	—
Japanwachs .	0,970—0,993	50°—55°	51,0—54,5	185°	15,4—20,3	200—206	217—224	10,0—13,4	14,4—16,8	8,5—10,5	20,71—21,40
Myrtenwachs .	0,996—1,014	40°—48°	37,9	—	3,0—50,0	172—205	208—222	4,0—68,3	24,0—26,0	10,7	—
Borneowachs .	0,915—0,926	35°—39°	46,5—47,5	—	13,0—15,5	174—177	191—193	11,3—11,5	10,0—14,5	28,5	—
Talg, Unschlitt	0,925—0,952	43°—45°	45,0—49,0	316°	4—10	185—191	195—196	18,5—48,0	1,1	35,9—37,4	12,39—13,05
Stearinsäure .	0,924—0,935	50°—57°	29,8—33,3	192°	195—211,5	0—1,4	196—212	—	65,5—69,0	20,0—25,5	8,31—8,88
Kolophonium.	1,067—1,080	90°—130°	—	181°	110—186	1,6—12,0	112—193	0,01—0,05	150,3	120—138	—
Ceresin . .	0,890—0,960	57°—73°	32,2—42,2	198°	0	0	0	0	0	0—5	4,61—5,76
Paraffin, weiches	0,880—0,900	36°—52°	23,6—29,0	—	0	0	0	0	0	0—4	3,48—6,69
Paraffin, Schuppen	0,890—0,916	44°—48°	26,2—27,0	—	0	0	0	0	0	0—4	(")
Paraffin, hartes	0,900—0,950	50°—60°	27,9—30,8	190°	0	0	0	0	0	0—4	(")

1) Acetylzahl 15—16. — 2) Acetylzahl 51—60. — 3) Acetylzahl 11.

Vgl. die Patente von Sauvageot[1]) zur Herstellung von künstlichem Bienenwachs!

Solche Fälschungen werden aber sofort durch die Bestimmung der Buchnerzahl aufgedeckt. Diese Zahl ist beim Bienenwachs niedrig und liegt im äußersten Falle zwischen 7,4[2]) und 1,1[3]); für gewöhnlich zwischen 2,0 und 6,0[4]). (Sie schwankt nicht so wenig, wie Buchner selbst angab [3,6—3,9.]) Die Buchnerzahlen der gewöhnlichen Fälschungsmittel sind in der Tabelle 88, S. 567 enthalten.

Aus der abweichenden Buchnerzahl kann man, wenn das Fälschungsmittel erkannt ist, den annähernden Gehalt an reinem Bienenwachs mit Hilfe folgender Formel (Kißling[5])) berechnen, in der x den Prozentgehalt an reinem Wachs, b die Buchnerzahl der Probe und a die des Fälschungsmittels bedeuten:

$$x = \frac{100(a - b)}{a - 4}.$$

Auch die Jodzahl des Bienenwachses ist niedrig und nur geringen Schwankungen unterworfen, jedoch viel weniger charakteristisch als die Buchnerzahl. Die äußersten, in der Literatur verzeichneten Werte sind 17,2 für ein tunesisches[6]) und 5,78 für ein polnisches[7]) Wachs. Dieterich[8]) gab als Grenzwerte für normales Wachs 9—12 an; tatsächlich liegen mit 7 Ausnahmen alle Literaturangaben zwischen 6,5 und 13, davon über die Hälfte zwischen 8,5 und 10,5. Die Jodzahlen der gewöhnlichen Fälschungsmittel s. Tabelle 88, S. 567.

Durch die Jodzahl lassen sich größere Mengen Kohlenwasserstoffe oder Stearinsäure und schon ziemlich kleine Zusätze von Talg, Schmalz oder Kolophonium nachweisen, nicht aber Karnauba- und Japanwachs. Das Karnaubawachs verrät sich trotzdem schon bei geringen Zusätzen bei der Bestimmung der Jodzahl durch seine sehr geringe Löslichkeit in kaltem Choroform. Auch ceresin- oder paraffinhaltige Wachse sind nicht völlig in kaltem Chloroform löslich, aber man findet bisweilen auch reine Wachse, die sich bei 20° nicht ganz klar lösen, so daß man geringen Mengen unlöslicher Stoffe nicht allzuviel Gewicht beimessen darf. Überhaupt empfiehlt Dieterich die Jodzahlbestimmung nur als Ergänzung der sonst üblichen Untersuchungsmethoden für Bienenwachs, dann aber kann die Jodzahl u. U. sehr wichtige Aufschlüsse geben.

Einfluß der Fälschungsmittel.

Wie schon des öfteren betont worden ist, kann man allein auf Grund von geringen Abweichungen der Kennzahlen nicht behaupten, daß ein Wachs gefälscht wäre; es muß vielmehr eine vollständige Analyse vorliegen und das Fälschungsmittel womöglich qualitativ und quantitativ bestimmt bzw. isoliert werden. Am häufigsten wird Bienenwachs durch fremde Kohlenwasserstoffe (Ceresin, Paraffin), Stearinkerzenmaterial, Nadelholzharz (Kolophonium), Glyzeride (Rindstalg, Schweineschmalz, Japan-, Myrten- oder Borneowachs usw.) oder andere Wachsarten (Karnauba-, Montanwachs) verfälscht.

---

1) Sauvageot, Franz. Pat. Nr. 438508 mit Zusatz-Pat. Nr. 15782 v. 23. März 1912 u. Nr. 16342 v. 7. Aug. 1912. — 2) Marokko, nach Berg, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 756. — 3) Portugal, nach Mastbaum, Ztschr. f. ang. Chem. 1903, **16**, 647. — 4) Ahrens u. Hett, ebenda 1900, **13**, 152, fanden Grenzzahlen 2,0—5,91. — 5) Kißling, Chem.-Ztg. 1895, **19**, 1682. Die Berechnungsweise stützt sich auf die nicht ganz zutreffende Annahme, daß die Konzentration ohne Bedeutung sei; in Wirklichkeit werden die Buchnerzahlen verhältnismäßig größer, je kleiner die untersuchten Substanzmengen sind. — 6) Bertainchaud u. Mareille, Monit. scientif. 1898, S. 533. — 7) Berg, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 756. — 8) Dieterich, ebenda 1898, **22**, 729.

Die Kohlenwasserstoffe (Ceresin, Paraffin) erniedrigen die chemischen Kennzahlen des Wachses durchgängig im selben Verhältnis. Am ersten macht sich deshalb ein solcher Zusatz bei der v. Hüblschen Wachsprobe bemerkbar [1]).

Buchner [2]) gibt als spezifisches Gewicht für reines Wachs 0,959, für gebleichtes Wachs 0,955 aus, verlangt also, daß reines Wachs in Spiritus vom spez. Gew. 0,950 untersinke. Die Tabelle 88 zeigt, wieweit man Verfälschungen dabei finden kann.

Bohrisch und Richter [3]) haben mit zwei verschiedenen Paraffinen (a und b) Versuche angestellt, deren Resultate als sehr instruktiv ebenfalls mitgeteilt seien:

Tabelle 89.

Gelb. Wachs mit Paraffinzusatz von	S.-Z.	Esterzahl	V.-Z.	Verhältniszahl	Spez. Gew. mittels Mohrscher Wage		Spez. Gew. nach Hager		Schmp. nach Hager	
Proz.	a	a	a	a	a	b	a	b	a	b
0	21,4	76,1	97,4	3,56	0,960	0,960	0,961	0,961	64,5°	64,5°
5	20,4	73,2	93,7	3,58	0,959	0,956	0,957	0,957	64,0°	64,0°
10	19,4	71,1	90,5	3,67	0,956	0,953	0,955	0,954	63,0°	63,5°
20	17,0	62,1	79,1	3,66	0,952	0,943	0,950	0,945	62,0°	61,5°
30	14,6	55,3	69,9	3,80	0,946	0,935	0,944	0,935	61,0°	60,5°
40	12,3	48,8	61,1	3,98	0,939	0,926	0,935	0,928	59,5°	59,5°
50	10,6	40,1	50,7	3,78	0,935	0,919	0,932	0,920	58,5°	57,5°
76	4,8	25,0	29,8	5,21	0,921	0,905	0,924	0,908	54,0°	52,0°
100	0	0	0	—	—	—	0,916	0,887	53,5°	44°-45°

Die Genauigkeit der v. Hüblschen Wachsprobe sinkt mit steigendem Gehalt an Paraffin, wie am deutlichsten aus der Verhältniszahl hervorgeht!

Auch die Bestimmung der Refraktion ist herangezogen worden, um Verfälschungen mit fremden Kohlenwasserstoffen nachzuweisen (vgl. oben S. 562, sowie Tabelle 88, S. 567, Berg [4])), da diese, besonders das Paraffin, weit geringeres Lichtbrechungsvermögen als das sauerstoffhaltige Bienenwachs besitzen.

Aber durch alle diese quantitativen Verfahren können geringe Mengen Ceresin oder Paraffin nicht nachgewiesen werden. Wie aus den Versuchen von Bohrisch und Richter erhellt, müßte Wachs mit 10 % Paraffin nach den Resultaten der v. Hüblschen Wachsprobe noch als rein bezeichnet werden, und auch die anderen Methoden versagen bei Proben, die 10 oder sogar 20 % fremde Kohlenwasserstoffe enthalten. Je höher schmelzend, also auch spezifisch schwerer die Kohlenwasserstoffe sind, um so weniger lassen sie sich durch die physikalischen Kennzahlen des Gemisches mit Bienenwachs erkennen. Da aber infolge des großen Preisunterschiedes auch geringe Zusätze von Paraffin oder Ceresin zum Wachs für den Fälscher lohnend sind, ist es unerläßlich stets auch qualitativ auf fremde Kohlenwasserstoffe zu prüfen.

1) Bohrisch u. Richter, Pharm. Centrh. 1906, **47**, H. 11. — 2) Buchner, Dinglers polyt. Journ. 1880, **231**, 272; vgl. Wagner, Ztschr. f. anal. Chem. 1866, **5**, 280 und Dieterich, Arch. d. Pharm. 1882, **220**, 455. — 3) Bohrisch u. Richter, Pharm. Centrh. 1905, **47**, H. 14. — 4) Berg, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 756.

Brauchbar sind folgende Verfahren[1]):

1. Weinwurm[2]): bei der v. Hüblschen Wachsprobe schwimmen bei Anwesenheit von fremden Kohlenwasserstoffen diese als geschmolzene Kügelchen in der Verseifungsflüssigkeit umher[3]) und sammeln sich nach der Neutralisation als „Fettaugen" oben auf der heißen Flüssigkeit. Zum Nachweis von sehr geringen Mengen Ceresin oder Paraffin, die in der alkoholischen Seifenlauge löslich sind, verdampft Weinwurm die Lösung zur Verjagung des Alkohols (Buchner[4]) macht darauf aufmerksam, daß man, um eine so große Genauigkeit, wie Weinwurm angibt, zu erzielen, den Alkohol vollkommen entfernen muß), löst die Seife in 20 ccm Glyzerin und verdünnt die Lösung mit 100 ccm heißem Wasser. War die Probe rein, so muß normal große Druckschrift durch die Flüssigkeitsschicht deutlich sichtbar sein; 5 % Ceresin geben so trübe Lösung, daß die Schrift nicht mehr lesbar ist, und 8 % geben einen starken Niederschlag. Bleibt die Probe völlig klar, so sind höchstens 3 % Ceresin zugegen; setzt man in diesem Fall bei einem neuen Versuche 5 % Ceresin zu der Probe hinzu, so muß im Falle einer Fälschung ein starker Niederschlag erhalten werden. Später hat Weinwurm[5]) diese Angaben über die Genauigkeit der Methode etwas eingeschränkt.

Auch Werder[6]) und Berg[7]) erwärmten zum Nachweis geringer Mengen Paraffin oder Ceresin die neutralisierte Verseifungslauge zum Kochen und verdünnten vorsichtig unter Umschwenken mit dem gleichen Volumen kochenden Wassers; noch 5 % Zusätze gaben dabei deutliche Trübung. Bisweilen scheiden sich hierbei jedoch Wachsalkohole aus, die mit Ceresin verwechselt werden können, besonders bei zu niedriger Temperatur und Gegenwart von ost- oder südasiatischen Wachsen, weil diese viel Wachsalkohole enthalten. Es ist aber leicht, diese Alkohole von den Kohlenwasserstoffen zu unterscheiden: die geschmolzenen Wachsalkohole legen sich infolge ihrer Hydrophilie beim Umschwenken größtenteils an die Wandungen des Glaskolbens an, die Kohlenwasserstoffe nicht. Weiter sind die Wachsalkohole in warmem Essigsäureanhydrid löslich, die Kohlenwasserstoffe aber nicht, oder sie scheiden sich beim Abkühlen aus. Bei dieser Ausführungsform ist die Anwesenheit von Alkohol notwendig zur Erzielung größter Genauigkeit.

Sind erhebliche Mengen Kohlenwasserstoffe vorhanden, so kann man sie nach Erkalten als Kuchen abheben, durch Umschmelzen mit verdünntem Alkohol reinigen und näher bestimmen. Bezüglich der Trennung von Paraffin und Ceresin vgl. Bd. I, S. 289. Die beste Methode zur Trennung von beiden ist nach E. Graefe[8]) das Lösen von 1 g der Kohlenwasserstoffe in 10 ccm CS_2 bei 20°; ist mehr als 10 % Ceresin anwesend, so wird die Lösung nicht klar, sondern enthält eine beim Schütteln seidenartig schimmernde Trübung.

Kohlenwasserstoffe werden nach A. und P. Buisine[9]) oder, da man gewöhnlich nicht die Menge des Unverseifbaren (Wachsalkohole und Kohlenwasserstoffe) sondern nur den Gehalt an Kohlenwasserstoffen bestimmen will, nach der Modifikation von Ahrens und Hett[10]) bestimmt. Dabei kann der ganze Apparat auf ein Luftbad und ein oder besser zwei starkwandige Reagenzgläser aus widerstandsfähigem Glas beschränkt werden. Berg schlägt folgende Ausführung vor:

---

1) Qualitative Prüfungsmethoden, die sich auf die Beständigkeit der Grenzkohlenwasserstoffe gegen konzentrierte Schwefelsäure begründen, haben Dullo (Ztschr. f. anal. Chem. 1863, **2**, 510), Lies-Bodart (Ztschr. f. anal. Chem. 1866, **5**, 252), Hager (Ztschr. f. anal. Chem. 1870, **9**, 419), u. a. angegeben; wie diese sind auch die Methoden von Buchner (Kochen mit alkoholischer Lauge) (Dinglers polyt. Journ. 1874, **231**, 272), Hager (Kochen mit Soda und Vermischen mit Benzol) (Ztschr. f. anal. Chem. 1880, **19**, 241) als zu ungenau wieder fallen gelassen worden. — 2) Weinwurm, Chem.-Ztg. 1897, **21**, 519. — 3) Auch Werder, Chem.-Ztg. 1900, **24**, 968 und Berg, ebenda 1903, **27**, 753, fanden dies. — 4) Buchner, Chem.-Ztg. 1901, **25**, 22. — 5) Weinwurm in Lunge, Untersuchungsmethoden, Kap. Bienenwachs. — 6) Werder, Chem.-Ztg. 1900, **24**, 968. — 7) Berg, ebenda 1903, **27**, 753. — 8) Graefe, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 248; vgl. Sommer, ebenda 1903, **27**, 298; Ulzer u. Sommer, ebenda 1906, **30**, 142. — 9) Vgl. ds. Hdb. Bd. I S. 291. — 10) Ahrens u. Hett, Ztschr. f. öffentl. Chemie 1899, **5**, 91.

Etwa 1 g der zu untersuchenden Wachsprobe wird in dem 20 cm langen, 2 cm weiten Reagenzglas zum Schmelzen gebracht und langsam unter stetem Umdrehen des Rohres mit 3,5—4 g gekörntem, nicht pulverförmigem Kaliumhydroxyd versetzt. Das Kaliumhydroxyd muß vorher durch Erhitzen in einer Silberschale gut entwässert werden. Das geschmolzene Wachs wird von dem Alkali sofort aufgesaugt, und dann mit 2 bis 3 g gekörntem Kalikalk überschichtet. Das Reagenzrohr wird mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, dessen Durchbohrung ein gebogenes Glasrohr aufnimmt. Das andere Ende des Glasrohres läßt man in ein Becherglas mit Wasser tauchen, während das Reagenzrohr in dem Luftbade langsam auf 250° erhitzt wird. Statt Luftbad verwendet Berg ein Bad aus hochschmelzendem, gut gereinigtem Paraffin, in dem das Reagenzrohr bis über die Kalikalkschicht eintauchen muß. Nach etwa ³/₄stündigem Erhitzen auf 250° hat die Gasentwicklung gewöhnlich aufgehört; man entfernt dann das vorgelegte Wassergefäß und den Stopfen mit dem Gasableitungsrohr und läßt erkalten. Das Reagenzrohr wird äußerlich mittels Chloroform oder Aceton von der anhängenden Paraffinschicht gereinigt, worauf man mit einem zugespitzten, starken Eisendraht die gesinterte Masse im Rohr loslöst. Die letzten am Glas haftenden Reste der Schmelze können durch Reiben mit einem Glasrohr abgelöst und durch etwas gebrannten Gips herausgespült werden. Zum Schluß wird das Rohr, der Eisendraht und der Glasstab mit Äther abgespült und der Äther, im ganzen etwa 100 ccm, zu der in einem Erlenmeyer von 300 ccm Inhalt befindlichen Schmelze gegeben und ½ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Man filtriert dann die Ätherlösung durch ein dichtes Filter in einen gewogenen Kolben, wäscht mit Äther gut nach, verdunstet zuletzt den Äther, trocknet bei 100° und wägt den Rückstand.

Bei gewöhnlichem Bienenwachs beträgt der natürliche Gehalt an Kohlenwasserstoffen 12,5—15,5 %, nur beim ostindischen Wachs fand Buchner 8,6 %, der höchste gefundene Wert war 17,5 % bei hessischem Wachs (Ahrens und Hett, l. c.), sonst kann man als Mittel 14,5 % annehmen. Da die größten bekannten Schwankungen nur 5 % vom Gewicht des Wachses ausmachen, kann man noch einen Zusatz von 5 % Paraffin oder Ceresin nach dieser Methode mit ziemlich großer Sicherheit nachweisen. Weiter kann man zur Sicherheit noch den Schmelzpunkt und die Jodzahl der isolierten Kohlenwasserstoffe bestimmen: der Schmp. liegt bei 49,5° [1]) bis 55,2° [2]) und die J.-Z. beträgt 20,1 [2]) bis 22,5 [1]), während die höchst gefundene Jodzahl des Paraffins oder Ceresins 5 beträgt.

Ein erst in den letzten Jahren in Handel kommendes Fälschungsmittel, das Montanwachs (s. Kapitel: Fossile Wachsarten), besitzt einen hohen Schmp. (70°—85°) und große Härte und besteht etwa zur Hälfte aus einem Gemenge sehr hochmolekularer Säuren vom Schmp. 80°—82°, zur anderen Hälfte je nach der Herstellungsart aus einem sehr hochmolekularen Alkohol oder einem ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 62°—64°. Die S.-Z. des Rohwachses beträgt 20,9—61,19, im Mittel 36; die Esterzahl von 6,31 bis 172,45, im Mittel 50.

Eins von den häufigsten Verfälschungsmitteln ist das Material der Stearinkerzen und obwohl dies ziemlich leicht nachweisbar ist (vgl. Tabelle 89), so entziehen sich doch kleine Mengen der Beobachtung. Ist deshalb ein Wachs der Fälschung mit sehr wenig Stearin verdächtig, so muß man dieses isolieren, worüber Genaueres bei der Untersuchung des gebleichten Wachses zu finden ist (s. S. 603). Zum qualitativen Nachweis des Stearins eignet sich vor allem die Röttger-Fehlingsche Reaktion (s. S. 562). Zur quantitativen Bestimmung eignet sich am besten die Bestimmung der Buchnerzahl (s. S. 564).

---

1) Nach A. u. P. Buisine, vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 291. — 2) Nach Ahrens u. Hett, Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, **5**, 91.

Das Kolophonium (Fichtenharz), Kennzahlen s. Tab. 88, gibt sich schon bei minimalen Mengen durch die Storchsche Vorprobe (vgl. S. 563) zu erkennen, und dadurch, daß Schmelzpunkt, spezifisches Gewicht, Säurezahl, Buchnerzahl und Jodzahl erhöht, die Verhältniszahl und Verseifungszahl erniedrigt wird, so daß ein auch geringer Harzzusatz von allen Verfälschungen am leichtesten und sichersten festgestellt werden kann. Zur quantitativen Bestimmung muß man infolge der schwankenden Kennzahlen des Kolophoniums mehrere Methoden kombinieren, falls man nicht vorzieht, eine der folgenden Proben auszuführen:

Ist Stearinsäure nicht vorhanden, so geschieht diese Bestimmung durch einfaches Auslaugen des Bienenwachses mit kaltem 80 %igem Alkohol und Verdunsten der Lösung. Der Rückstand wird dann mit verdünntem Ammoniak ausgelaugt, die Ammoniaklösung durch Schütteln mit Äther gereinigt und endlich durch Zusatz von Schwefelsäure zersetzt. Die ausgeschiedenen Harzsäuren werden mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung gewogen.

Sind Stearinsäure und Harz gleichzeitig im Bienenwachs anwesend, so wird das Wachs ebenfalls mit 80 %igem Alkohol ausgelaugt und filtriert, das Filter mit 80 %igem Alkohol ausgewaschen und der Alkohol verjagt. Die Säuren werden in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung wird mit überschüssigem Zinkoxyd unter öfterem Umschütteln behandelt, das Zinkoxyd abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Das Filtrat enthält die Zinksalze der Harzsäuren und einige Wachsbestandteile, weshalb man nicht, wie Jean[1]), weiter arbeitet (Zersetzen der Zinksalze mit Säure und Verdunsten der Ätherlösung), sondern die Zinksalze mit Salzsäure zersetzt, worauf man der Ätherlösung die Harzsäuren durch Schütteln mit stark verdünntem Ammoniak entzieht und dann die ammoniakalische Lösung weiter wie oben behandelt. Jean bringt für die Harzester noch eine Korrektur an, in der er zu dem Resultat 1,0 % addiert, aber da dieser Estergehalt des Fälschungsmittels außerordentlich schwankt, verzichtet man besser auf eine Korrektur.

Um den Harzgehalt genauer zu bestimmen, verseift man erst das Wachs, befreit die alkalische Lösung durch Erwärmen vom Alkohol, zerlegt mit Salzsäure, nimmt in Äther auf und behandelt die ätherische Lösung wie oben mit Zinkoxyd. Hierbei gehen zwar die Harzalkohole verloren, aber der Verlust wird einigermaßen dadurch kompensiert, daß man mit den Harzsäuren etwa 0,5 % ungesättigte Wachssäuren mitwägt.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Storchsche Vorprobe auch Wollfett anzeigt. (Hierbei käme wohl nur das „Wollfettstearin" in Frage Kennzahlen s. S. 688.)

Dabei kann man aber Harz und Wollfett auf folgende Art unterscheiden:

Wird die verseifte Probe zur Trockne verdampft und die Alkohole durch Äther extrahiert, so fällt die Storchsche Reaktion bei Anwesenheit von Harz sowohl bei der Seife als auch, wenn auch viel schwächer, bei den Alkoholen positiv aus, während bei einer Verfälschung mit Wollfett nur die Alkohole die Reaktion geben. Da das Wollfettcholesterin in Alkohol zwar schwer, aber immer noch viel leichter als Myricylalkohol löslich ist, so kann man durch vorsichtige Extraktion der Alkohole mit Methylalkohol oder Äthylalkohol das Cholesterin konzentrieren und dann nach der in Bd. I, S. 288 angegebenen Methode bestimmen. Hierbei darf man allerdings nicht übersehen, daß nach Berg auch reines Bienenwachs normalerweise schon etwa 0,6 % Cholesterine enthält. Diese schmelzen aber sehr niedrig und sind bei gewöhnlicher Temperatur salben- oder butterartig, während Wollfettcholesterin gut kristallisiert und erst bei 140°—150° schmilzt.

Sehr häufig ist die Fälschung des Bienenwachses mit Fetten: Talg (Unschlitt) und Japanwachs, Borneowachs (Borneotalg) und Myrtenwachs (Kennzahlen vgl. S. 567).

---

1) J. Jean, Ann. de Chim. anal. appliq. 1901, **6**, 447.

Für die Verfälschung mit Fetten tritt im Laufe der Untersuchung kein besonderes Charakteristikum zutage, besonders wenn sich die Zusätze in mäßigen Grenzen halten. Deshalb darf man bei keiner Wachsanalyse die qualitative Prüfung auf Glyzerin versäumen, die mit Sicherheit auch kleine Fettzusätze entdeckt. Für diese Prüfung hat zuerst Buchner[1]) eine zuverlässige Methode angegeben:

Die Verseifungslauge von der v. Hüblschen Wachsprobe wird in einer Porzellanschale verdunstet und der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, die Lösung filtriert, bis fast zur Trockne verdunstet und mit Kaliumbisulfat erhitzt. Aus Fetten bildet sich dann Akroleïn[2]). Berg[3]) empfiehlt hierbei zur Erkennung des Akroleïns eine von L. Lewin[4]) angegebene Reaktion: ein Porzellantiegeldeckel, der mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium und etwas Piperidin angefeuchtet ist, wird durch die Alkroleïndämpfe blau gefärbt. Die Farbe wird durch Ammoniak violett, durch Mineralsäuren rostbraun, durch Eisessig blaugrün und durch Wasserstoffsuperoxyd schmutzigbraun. Sehr gut ist auch die von Ostrogowich und Petrisow[5]) angegebene Reaktion: sie befeuchten den Porzellandeckel mit einer 0,3%igen Lösung von Phloroglucin in konz. H_2SO_4: rotviolett. Statt $KHSO_4$ kann man auch $ZnCl_2$ verwenden. Geringe, eben noch nachweisbare Glyzerinmengen sind auch im reinen Wachs stets vorhanden. Findet man also eine deutliche Reaktion, so muß das Glyzerin quantitativ bestimmt werden.

Quantitative Bestimmung des Glyzerins vgl. Bd. I, S. 253 u. 256. Am besten ist die Methode von Shukoff und Schestakoff[6]): 4—5 g Substanz werden mit 50 ccm absolutem Alkohol und 30 ccm n/2 alkoholischer Kalilauge $^1/_2$ Stunde gekocht, der Alkohol verdunstet und die Seifen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Nach dem Erkalten werden die Fettsäuren abfiltriert, das Filtrat mit Pottasche schwach alkalisch gemacht und bei etwa 70°—80° bis zur Sirupsdicke verdunstet. Der Rückstand wird mit 20 g geglühtem Na_2SO_4 vermischt und im Soxhlet (mit eingeschliffenen Verbindungen!) 6 Stunden mit reinem, absolutem Aceton extrahiert. Das Extrakt wird verdunstet; sollte das zurückbleibende Glyzerin an der Oberfläche Fetttröpfchen zeigen, so werden diese mit Petroläther abgespült. Das Glyzerin wird jetzt bei 75°—80° bis zur annähernden Gewichtskonstanz (etwa 4 bis 5 Stunden) getrocknet und im verschlossenen Kolben gewogen.

Welches Fett zur Fälschung benutzt worden ist, besagen Geruch, Schmelzpunkt und Jodzahl am besten; einigermaßen große Zusätze von Myrtenwachs erkennt man am kampferartigen Geruch. Das Japanwachs unterscheidet sich, ebenso wie das Myrtenwachs, von den anderen Fetten dadurch, daß es kein Oleïn enthält. (NB.: Auch Bienenwachs enthält in reinem Zustande ein geringes Quantum ungesättigter Säuren, die bei der Bestimmung des Oleïns natürlich mit bestimmt werden.) Myrtenwachs hat ein bedeutend geringeres Lichtbrechungsvermögen, niedrigere Jodzahl und Verseifungszahl und höhere Buchnerzahl als Japanwachs. Borneowachs und Talg, die sich sonst sehr ähneln, unterscheiden sich vor allem durch die Säurezahl.

Zur Verfälschung des Bienenwachses werden außer dem erwähnten Montanwachs auch noch zwei echte Wachsarten benutzt: das Karnaubawachs und — wenn auch sehr selten — chinesisches Insektenwachs. Sie sind einander sehr ähnlich (Kennzahlen s. S. 567).

1) Buchner, Chem.-Ztg. 1893, **17**, 918; 1901, **25**, 22. — 2) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 90. — 3) Berg, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 754. — 4) L. Lewin, Ber. 1899, **32**, 3388. — 5) Ostrogowich u. Petrisow, Bull. Soc. des sc., Bukarest 1909, S. 127. — 6) Shukoff u. Schestakoff, Ztschr. f. angew. Chem. 1905, **18**, 294.

Tabelle 90. Einfluß der Fälschungsmittel

	Spez. Gew.	Schmp.	Refraktometeranzeige	S.-Z.	Esterzahl	V.-Z.
Gewöhnliches gelbes Wachs	0,959—0,970	62°—65°	42—46	17,5—21	70—78	87,5—99
Ostasiatisches gelbes Wachs	0,964—0,968	63°—66°	44—45,5	6—9,2	84—94	91—101,5
Mischung v. gewöhnlich. und ostasiatischem Wachs	normal	normal	normal	erniedrigt	erhöht	normal
Paraffin	erniedrigt	erniedrigt	erniedrigt	,,	erniedrigt	erniedrigt
Ceresin (Erdwachs, Ozokerit)	erniedrigt oder normal	erhöht oder normal	,,	,,	,,	,,
Stearin	erhöht oder normal	erniedrigt	,,	erhöht	,,	erhöht
Harz	erhöht	erhöht, unscharf	?	,,	,,	,,
Wollfettstearin	erniedrigt	erniedrigt	?	,,	erhöht	,,
Talg, Unschlitt	,,	,,	erhöht oder normal	stark erniedrigt	,,	,,
Borneowachs	,,	,,	normal	erniedrigt	,,	,,
Japanwachs	erhöht	,,	kaum erhöht	normal	,,	,,
Myrtenwachs	,,	,,	erniedrigt	erhöht	,,	,,
Montanwachs.	,,	erhöht	?	,,	erniedrigt	erhöht, norm. od. erniedrigt
Montanwachs, mit Wasserdampf destilliert. . . .	,,	,,	?	normal od. erhöht	normal od. erhöht	erhöht
Chinesisches Insektenwachs	normal	,,	?	erniedrigt	normal	normal
Karnaubawachs	erhöht	,,	erhöht	,,	,,	,,

die Eigenschaften des Bienenwachses.

ältnis-zahl	Buchner-zahl	J.-Z.	Fehlingsche Probe	Prüfung auf Glyzerin	Storchsche Probe	
4—4	2—6	6,5—13	oft geringe Spuren	negativ	negativ	Beim Kneten plastisch, wenig klebrig, stumpf. Reißt kurz; Bruch splittrig, schalig oder muschelig, feinkörnig, nimmt Kreidestrich an. Schnittfläche etwas glänzend, klebt etwas am Messer. Acetyl-Z. 15—16.
7—13,5	2—3,3	7—9	"	"	"	
rhöht	normal	normal	"	"	"	
iedrigt	erniedrigt	erniedrigt	negativ	"	"	Beim Kneten plastisch, schlüpfrig, glänzend. Schnittfläche glänzend. Klebt nicht am Messer. Reißt lang. Geruch petrolartig, glatter Bruch, ganz feinkörnig.
"	"	"	"	"	"	Beim Kneten porzellanartig weiß, bröcklig, nicht klebrig; reißt kurz. Geruch oft petrolartig. Klebt beim Schneiden etwas, gibt aber glatte Schnittfläche. Bruch kristallinisch.
"	erhöht	erhöht	stark positiv	"	"	Beim Kneten klebriger, weicher, reißt kurz. Schnittfläche matt, klebt am Messer. Bruch matter. Geruch fettartig.
·,	"	"	"	"	positiv	Mehr glänzend, beim Kneten klebrig bis fadenziehend. Klebt beim Zerschneiden. Größere Zusätze machen das Wachs spröde. Bruch glatt. Geruch nach Kolophonium. Die Storchsche Reaktion ist hauptsächlich an die freien Säuren gebunden.
"	"	"	"	"	"	Etwa wie beim Stearin. Die Storchsche Reaktion ist ausschließlich an die Alkohole oder Ester gebunden.
rhöht	erniedrigt	"	negativ	positv	negativ	Ohne Glanz. Beim Kneten weich und schmierig, porzellanartig weiß. Klebt beim Kauen oder Zerschneiden. Bruch nicht splittrig, nimmt den Kreidestrich nicht an. Fettgeruch.
"	erhöht	"	positiv	"	"	Ähnelt sehr vorhergehender Fälschung. Geruch angenehmer; beim Kneten wird das Wachs nicht so schmierig.
"	"	normal	negativ	"	"	Ähnelt sehr vorhergehender Fälschung. Enthält keine Ölsäureglyzeride. Geruch charakteristisch.
ormal	"	erniedrigt	positiv	"	"	Im Äußeren kaum verändert. Enthält kein Oleïn. Geruch sehr charakteristisch, kampferartig.
niedrigt	erniedrigt	"	negativ	negativ	"	Hart und spröde.
rmal od. erhöht	"	"	"	"	"	Hart und spröde.
erhöht	?	"	"	"	"	Hart und spröde.
"	erniedrigt	normal	"	"	"	Hart und spröde. Acetylzahl bis 55. Geruch charakteristisch.

Ta-

In der Literatur bekannt gewordene

Ursprung der Proben	Anzahl Proben	$D\frac{15^0}{15^0}$	Schmp.	Refraktion bei 40°	S.-Z.	Esterzahl
Deutschland		0,960—0,961	63,5°	—	19,2	72—77
Mittel	1427	—	63,5°—64,5°	44,3—44,7	19,2—20,4	72—77
		—	(63°—65°)	(43,9—45,0)	(18,3—21,8)	(69,6—79,2)
Bayern		0,964	—	—	18,7	71,5
"		—	—	—	18,4	76,0
"		—	—	—	18,5	75,8
Hannover		0,966	—	—	19,1	72,1
Hessen		0,964	—	—	19,2	72,7
Holstein		0,965	—	—	20,4	73,5
" Max.	14	—	—	—	20,4	71,9
Min.		—	—	—	18,3	73,0
Frankreich						
Bretagne		—	—	—	20,1	75,4
"		—	—	—	20,6	72,2
Gâtinais		—	—	—	20,5	73,1
Nord		—	—	—	19,0	72,2
"		—	—	—	19,6	74,7
Normandie		—	—	—	20,1	74,0
Sonne		—	—	—	19,5	72,2
Griechenland	?	0,967—0,958	63,2°—65,8°	—	16,8?—20,4	67,5?—82,2
Italien Mittel	77	—	64,5°	44,5—44,9	21,0—21,5	75,0—77,5
		—	(64°—65°)	(44,0—45,6)	(20,2—23,0)	(72,8—81,2)
		$D\frac{10^0}{4^0}$				
		0,961—0,964	63,0°—64,4°	42—45	21—22	—
		$D\frac{15^0}{15^0}$				
Ligurien[2]		0,959	62,5°—63,5°	—	21,2	76,1
Piemont[3]		0,959	62,5°—63,6°	—	21,0	74,8
Süditalien[4]	10	0,959—0,966	63,0°—64,4°	—	19,04—20,9	72,2—75,3
Korsika	1	—	66,5°	44,1	19,7	78,1
Montenegro		0,960	64,0°	—	20,2	72,7
Portugal		0,966	—	—	18,4	73,5
Mittel	15		64,0° Trübungsp. 60° [5] [6]		18,4	72
		$D\frac{100^0}{15^0}$	Schmp. Erstp.			
Carregal do Sal (Minho)		0,8146	64,2° 62,2°	—	18,1	77,8
"		—	64,4° 62,8°	—	18,1	70,5
"		0,8146	65,0° 63,0°	—	18,1	72,9
"		(?) 0,8216	64,4° 62,0°	—	20,8	73,6
"		0,8149	64,5° 63,2°	—	17,8	72,5
Caracedas de Anciao (Douro)		0,8130	64,2° 62,7°	—	17,2	72,1
Carvalha (Douro)		0,8145	65,0° 62,75°	—	17,8	72,4
Anadia (Coimbra)		0,8173	65,0° 63,4°	—	18,0	75,8

1) Die unter den Mittelwerten stehenden eingeklammerten Zahlen geben die Grenzwerte an
Meißlsche Zahl: 0,34—0,41; 1 g entwickelte 53,0—56,7 ccm H (0°, 760 mm). — 5) Salamon u.

91.

sen von Bienenwachs[1]).

Z.	Verhältnis-zahl	Buchner-zahl	J.-Z.	Kohlen-wasser-stoffe	Unverseif-bares nach Werder	Analytiker
-97	3,7—3,8	—	—	—	—	Dietze
-97	3,6—3,8	2,6—3,3	7,5—8,0	—	—	Berg
101,4)	(2,89—4,16)	(2,02—3,92)	(7,0—8,5)	—	—	
3	3,84	—	—	15,2	—	Ahrens u. Hett
4	4,15	—	—	13,4	—	Buchner
3	4,10	—	—	—	—	
,2	3,78	—	—	15,2	50,0	Ahrens u. Hett
,9	3,80	4,70	—	17,3	—	
,9	3,65	4,34	—	15,3	—	
,4	3,50	—	—	—	—	Buchner
,3	3,99	—	—	—	—	
,5	3,7	—	—	—	—	Buisine
,8	3,5	—	10,2	13,8	—	
,6	3,56	—	11,1	12,7	—	
,2	3,79	—	8,3	—	—	
,3	3,82	—	—	13,0	—	
,7	3,72	—	—	13,7	—	
,7	3,70	—	10,0	13,4	—	
—101,5	—	—	6,7—10,9	—	—	Emmanuel
—99	3,5—3,8	5—6	10,8—12,8	—	—	Berg
-102,6)	(3,20—3,91)	(4,59—6,27)	(10,4—13,1)	—		
—96	—	—	—	—	—	Funaro
7,3	3,58	—	—	—	—	Guareschi u. Camilla
5,8	3,57	—	—	—	—	
—97,3	3,55—3,88	—	8,18—11,6	12,5—13,9	—	Berg
7,8	3,95	5,16	10,8	—	—	
2,9	3,6	—	—	—	—	Dietze
1,8	4,0	4,48	—	15,0	—	Ahrens u. Hett
5,9	4,29	1,8	6,7	—	—	Mastbaum
8,6	3,89	—	—	—	—	
1,0	4,02	1,1	9,5	—	—	
4,5	3,53	5,0	6,9	—	—	
0,3	4,07	2,6	8,9	—	—	
9,3	4,19	1,9	8,8	—	—	
0,2	4,08	2,1	8,3	—	—	
3,8	4,21	—	8,1	—	—	

eichert-Meißlsche Zahl: 0,91. — 3) Reichert-Meißlsche Zahl: 0,54. — 4) Reichert-
ber, Journ. soc. chem. ind. 1915, **34**, 461. — 6) Salamon, Journ. soc. chem. ind. 1916, **35**, 8.

Fortsetzung von

Ursprung der Proben	Anzahl Proben	D 15°/15°	Schmp.	Refraktion bei 40°	S.-Z.	Esterzahl
Ermexinde (Minho)		0,8153	64,0° 61,0°	—	19,6	70,9
Fundao (Beira)		0,8156	65,0° 63,3°	—	19,3	73,5
Lordello (Douro)		0,8159	64,0° 62,4°	—	19,3	72,7
		D 100°/15°	Schmp. Erstp.			
Lordello (Douro)		0,8151	64,0° 62,1°	—	19,0	72,8
Porto		0,8135	64,5° 62,9°	—	16,7!	71,9
Serpa (Alemtejo)		0,8191	65,0° 63,2°	—	17,6	74,2
Villa Franca de Hira		0,8168	64,2° 62,9°	—	20,5	74,7
Urzellina de S. Jorge (Azoren)		0,8126	64,2° 63,0°	—	18,2	70,8
		D 15°/15°				
Spanien Max.	5	—	66,5°	44,6	19,7	79,4
Min.		—	65,5°	44,3	19,3	76,7
		—	—	—	21,2	70,3
Palenzia		—	64,0°	44,2	19,4	75,6
Mittel	2		64,0° Trübungsp. 60,0°		18,0—18,5	74,75—75,5 2)
Türkei		0,965	—	—	19,6	72,6
Rußland Mittel	19	0,9589	62,5°	—	21,5	73,3
		(0,941—0,964)	(60,5°—63,7°)	—	(17,5—23,4)	(65,9—79,1)
"		—	—	—	19,6	74'2
"		—	—	—	17,2	76,0
"		—	—	—	17,8	74,6
" Mittel		0,96	62,0°	—	20,0	—
		(0,95—0,97)	(60°—64°)	—	(18—22)	—
Polen (und Galizien)	19	—	63,5°	43,2—43,7	19,2—19,5	76,5—78,0
Mittel		—	(63,0°—63,5°)	(43,2—44,0)	(19,1—19,7)	(76,4—81,2)
Schweden		—	63,5°	43,9	20,1	76,7
Afrika						
Abessinien Max.	5	—	64,5°	44,7	21,0	80,8
Min.		—	63,5°	44,5	19,9	76,4
roh		0,958	65,0°	—	20,8	72,7
Umgeschmolzen		0,958	64,2°	—	18,9	75,7
Mittel	42		63,5° Trübungsp. 60,0°	—	19,8	74,5 2)
Ägypten		—	63,4°	—	19,5	77,6
Mittel	8		63,0°—64,0°	44,0	19,3	—
			Trübungsp. 59,5°—61,0°	—		—
" Belladi Mittel	24	—	64,5°	44,2	20,5	76,0—78,0
		—	(64,0°—64,5)°	(43,9—44,3)	(20,0—21,1)	(73,5—79,8)
Algier Mittel	28	—	63,5°	44,6—44,8	20,0—20,5	78,5—79,0
		—	(63,0°—64,5°)	(44,4—45,2)	(19,7—21,1)	(78,1—79,2)
"		—	—	—	19,0	70,3
"		—	—	—	19,0	75,5
"		—	—	—	19,3	75,9

1) Wassergehalt: Max.: 1,63 %, Mittel: 0,54 %, Min.: 0,12 %; Wasserlösliches: Max.: 0,31 %

le 91.

-Z.	Verhältniszahl	Buchnerzahl	J.-Z.	Kohlenwasserstoffe	Unverseifbares nach Werder	Analytiker
,6	3,61	3,4	14,0	—	—	Mastbaum
,8	3,82	1,2	7,7	—	—	
,0	3,76	1,6	12,7	—	—	
,8	3,82	1,5	8,9	—	—	
3,6 !	4,30	1,5	13,4	—	—	
,8	4,22	2,6	11,0	—	—	
5,3	3,64	3,7	11,4	—	—	
9,1	3,89	2,7	12,1	—	—	
3,7	4,11	3,7	10,98	—	—	Berg
6,0	3,94	3,2	10,76	—	—	
1,5	3,30	—	—	—	—	Buchner
5,0	3,80	4,26	12,05	—	—	Berg
—	—	—	—	—	—	
2,2	3,78	3,36	15,0	—	50,2	Ahrens u. Hett
3,5	3,71	2,	—	—	—	A. P. Lidow[1]
-100,5)	(2,81—4,19)	(1,6—3,2)	—	—	—	
3,2	3,79	—	—	—	—	Swirlowsky
3,2	4,41	—	—	—	—	Buchner
2,4	4,20	—	—	—	—	
4,0	3,70	—	—	—	—	Gabrilowitsch
—100)	(3,55—3,88)	—	—	—	—	
—97,5	3,9—4,0	5,2—5,6	6,5—6,9	—	—	Berg
—100,7)	(3,61—4,15)	(4,82—6,72)	(5,78—7,13)	—	—	
6,8	3,82	3,02	9,35	—	—	Berg
1,5	4,03	5,04	12,66	—	—	Berg
6,4	3,83	4,14	10,41	—	—	
3,5	3,5	—	—	—	—	Dietze
4,6	4,0	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	
7,1	3,98	2,80	7,98	—	—	Berg
—76[2])	—	—	—	—	—	
5—98,5	3,6—3,7	3,2—3,3	8,7—9,5	—	—	Berg
—100,5)	(3,56—3,85)	(3,0—3,42)	(8,51—9,82)	—	—	
5—99,5	3,8—3,9	4,5—4,6	9,0—10,5	—	—	Berg
—100,0)	(3,70—4,01)	(2,68—4,92)	(8,14—11,19)	—	—	
89,3	3,7	—	—	—	—	Buchner
94,4	3,98	—	—	—	—	
95,2	3,9	—	—	—	—	

el: 0,09 %, Min.: 0,01 %. — 2) Salamon, Journ. soc. chem. ind. 1916, **35**, 8.

Fortsetzung vor

Ursprung der Proben	Anzahl Proben	$D\frac{15^0}{15^0}$	Schmp.	Refraktion bei 40⁰	S.-Z.	Esterzahl
Benguela . . Mittel	29	—	63,0⁰ Trübungsp. 60,0⁰	—	19,0	73,0 1)
Max.	4	—	64,0⁰	43,9	20,6	77,1
Min.		—	63,5⁰	45,2	20,3	76,0
		$D\frac{100^0}{15^0}$				
„ 2)	17	0,8126 bis 0,8191	64,0⁰—65,5⁰	—	16,7—20,5	70,5—77,8
		$D\frac{15^0}{15^0}$				
„		0,961	63,0⁰	—	19,3	73,8
„		—	—	—	20,0	74,4
Bissao Wadda . Max.	2	—	65,5⁰	44,8	21,1	78,9
Min.		—	65,0⁰	44,6	20,9	78,8
Bissao Wadda . . .		0,959	63,5⁰	—	20,9	74,5
„ „ . . .		0,967	68,5⁰ !	-	8,2—19,1	81,7—82,1
Casablanca 3) . Max.	5	—	63,5⁰	44,6	21,1	81,1
Min.		—	63,0⁰	44,4	19,9	79,2
„		0,959	63,5⁰	—	18,0	76,2
Madagaskar 4) Mittel	40	—	64,0⁰ Trübungsp. 60,5⁰	—	18,5	75,0 1)
Mittel	18	—	64,5⁰—65,0⁰ (64,0⁰—65,5⁰)	44,7—45,0 (44,5—45,2)	18,5—19,5 (17,5—20,0)	78,0—81,0 (76,0—84,9)
„		0,9665	64,5⁰	—	17,7—18,2	81,2—82,1
„ . . .		0,960	64,0⁰	—	21,1	76,9
„ . . .		0,970	—	—	20,3	76,5
„ . . .		—	—	—	19,1	74,2
Marokko . . Mittel	185	—	63,5⁰ Trübungsp. 60,0⁰	—	19,0	76,0 1)
Mittel	212	—	63,5⁰ (63,0⁰—65,0⁰)	44,7—45,2 (44,4—45,7)	19,8—21,3 (18,7—21,6)	75,5—78,5 (73,2—84,9)
„		0,9664	63,0⁰	—	21,0—21,9	85,4—86,3
„		0,968	—	—	20,9	78,0
„		—	—	—	19,1	74,8
„		—	—	—	18,7	74,3
Mazagan	2	0,962	64,0⁰	—	21,7—22,0	81,0—80,5
Mogador 5) . Mittel	184	—	63,5⁰ (62,5⁰—64,0⁰)	44,4—45,0 (44,2—45,2)	19,6—21,5 (19,3—22,5)	76,5—78,5 (73,3—84,8)
„		—	—	—	18,5	78,7
„ Afrat I .		—	—	—	19,9	79,4
„ „ II .		—	—	—	19,9	79,5
„ „ Mittel		0,961	64⁰—65⁰	—	19,9	79,4
Mombassa		—	—	—	19,3	75,2
Mozambique. . . .		0,958	63,0⁰	—	20,0	74,0
„		0,967	—	—	18,8	76,1
„		—	64,5⁰	44,7	20,2	81,8
Mittel	35	—	63,5⁰ Trübungsp. 60,0⁰	—	18,5	75,0 1)
Deutsch-Ostafrika. .		0,965	64,0⁰	—	20,0	73,3
„ . .		0,9645	62,5⁰	—	17,5	73,3

1) Salamon, Journ. soc. chem. ind. 1916, **35**, 8. — 2) Erstp. 61,9—63,4⁰. — 3) Erstp. nach 61⁰. — 6) Erstp. 62⁰; Schmp. d. umkristallisierten Cerotinsäure: 78—79⁰.

lle 91.

.-Z.	Verhältnis-zahl	Buchner-zahl	J.-Z.	Kohlen-wasser-stoffe	Unverseif-bares nach Werder	Analytiker
—	—	—	—	—	—	
97,5	3,80	4,82	11,3	—	—	Berg
97,0	3,74	4,79	10,8	—	—	
—95,5	3,6—4,3	1,1—3,7	6,7—14,0	—	—	Mastbaum
93,1	3,8	—	—	—	—	Dietze
98,0	3,76	—	—	—	—	Buchner
99,9	3,77	4,48	11,3	—	—	Berg
99,8	3,72	4,26	10,7	—	—	
95,4	3,6	—	—	—	—	Dietze
3—100,8	4,6	—	—	—	—	Dieterich
00,9	4,8	5,15	13,0	—	—	Berg
99,2	3,75	4,93	9,56	—	—	
94,8	4,1	—	—	—	—	Dietze
—	—	—	—	—	—	
—101,0	4,0—4,3	4,0—4,5	9,0—10,0	—	—	Berg
—103,8)	(3,81—4,49)	3,58—4,81)	(8,02—10,3)	—	—	
—100,3	4,6	—	—	—	—	Dieterich
98,0	3,65	—	—	—	—	Dietze
96,8	3,77	5,91	12,8	—	—	Ahrens u. Hett
93,3	3,8	—	—	—	—	Buchner
—	—	—	—	—	—	
5—98,0	3,75—3,95	5,3—6,1	10,5—12,7	—	—	Berg
—106,5)	(3,41—4,14)	(3,81—7,39)	(8,61—13,3)	—	—	
4—108,3	4,1	—	—	—	—	Dieterich
98,9	3,72	3,80	13,2	—	—	Ahrens u. Hett
93,8	3,92	—	—	—	—	Buchner
93,0	4,0	—	—	—	—	
8—102,5	38—3,7	—	—	—	—	Dietze
5—98,0	38—4,0	4,25—4,50	10,5—12,0	—	—	Berg
—104,5)	(3,56—4,30)	(3,70—5,49)	(8,97—12,69)	—	—	
96,7	4,2	—	—	—	—	Buchner
99,3	3,98	—	—	—	—	
99,4	3,99	—	—	—	—	
99,4	3,98	—	11,7	—	—	
94,4	3,9	—	—	—	—	Dietze
94,0	3,7	—	—	—	—	Ahrens u. Hett
94,9	4,0	3,80	—	14,1	—	Berg
102,0	4,04	3,58	11,3	—	—	
—	—	—	—	—	—	
93,3	3,9	—	—	—	—	Dietze
89,8	4,1	—	7,5	—	—	Fendler[6])

n: 63,5°. — 4) Erstp. nach John: 64°. — 5) Erstp. nach Buchner: 61°, nach John:

Fortsetzung vo

Ursprung der Proben	Anzahl Proben	D $\frac{15^0}{15^0}$	Schmp.	Refraktion bei 40°	S.-Z.	Esterzahl
Deutsch-Ostafrika Max.	4	—	64,5°	44,9	21,6	80,9
Min.		—	63,0°	44,3	19,4	76,5
Sierra Leone . . .		—	64,0°	44,5	21,3	80,1
Mittel	29	—	64,0° Trübungsp. 60,5°	—	19,0	74,0 [1])
Deutsch-Südwestafrika		—	65,0°	44,4	20,1	76,2
Tanger		—	—	—	19,4	76,2
"	2	0,9685—0,972	—	—	20,6	78,8—79,7
Tunis		0,961	61°—64°	—	17,4—20,6	69,7—81,2
"		—	64,0°	—	20,2	74,9
"		—	—	—	19,4	72,9
"		—	—	—	19,4	76,2
"		—	—	—	19,6	75,5
"			65,0°	44,5	18,9	72,4
Portug.-Ostafrika Mittel	57	—	63,0° Trübungsp. 60,0°	—	18,5	75,0 [1])
Portug.-Westafrika, Angola		0,960	63,5°	—	19,6	73,3
Zanzibar		0,959	63,0°	—	19,9	75,0
"		—	—	—	18,6	74,8
"		—	—	—	18,2	74,4
"		—	—	—	17,5	73,8
"		—	—	—	19,2	79,2
Amerika						
Argentinien . . Max.	4	—	64,0°	44,1	19,9	78,0
Min.		—	64,0°	43,9	19,4	76,9
Brasilien	2	0,962—0,963	63,5°	—	18,3—19,6	69,9—72,2
" . . Mittel	47	—	65,5°	43,5	18,9—19,2	76,5—77,5
		—	(64,5°—66,5°)	(43,5—44,0)	(18,8—19,7)	(74,2—78,9
Brasilien		—	—	—	17,6	74,3
"		—	—	—	19,1	72,8
Chile		0,960	65,0°	—	19,7	71,7
Mittel	11	—	64,5° Trübungsp. 60,0°	—	18,5	72,3 [1])
" . . . Mittel	21	—	64,5°	43,6	19,5—20,0	73,5—76,0
		—	(64,0°—64,5°)	(43,4—44,1)	(19,3—21,4)	(72,6—78,9
"		0,965	—	—	18,8	71,3
"		0,9629	66,0°	—	18,7	77,5
"		—	—	—	20,7	70,9
Domingo . . . hell		0,962	63,5°	—	19,8	73,7
dunkel		0,960	63,5°	—	20,3	74,1
Handelsmuster		0,960	63,5°	—	20,0	73,8
Mittel	9	—	63,5° Trübungsp. 60,0°	—	18,5	72,0 [1])
" . . . Max.	5	—	65,0°	45,1	21,6	77,4
Min.		—	65,0°	44,6	19,8	74,7
"		0,9677	64,0°	—	21,0	78,9—79,8
"		0,967	—	—	20,1	73,3
Haiti . . . . Max.	4	—	65,5°	43,9	20,2	74,4
Min.		—	64,5°	43,9	20,1	73,3
"		—	—	—	20,1	73,6

1) Salamon, Journ. soc. chem. ind. 1916, **35**, 8. — 2) Krit. Lösungstemperatur: 87—89,5°.

…lle 91.

…-Z.	Verhältniszahl	Buchnerzahl	J.-Z.	Kohlenwasserstoffe	Unverseifbares nach Werder	Analytiker
…02,4	4,16	5,82	10,0	—	—	Berg
…00,1	3,75	4,03	8,4	—	—	
…01,4	3,76	3,02	8,5	—	—	Berg
—	—	—	—	—	—	
96,3	3,79	4,36	10,3	—	—	Berg
95,6	3,9	—	—	—	—	Buchner
…—100,3	3,8—3,9	—	—	—	—	Dietze
…—98,4	3,93—4,50	—	6,7—17,2	—	—	Bertainchaud u. Mareille [2]
95,3	3,7	—	—	—	—	Dietze
92,4	3,7	—	—	—	—	Buchner
95,7	3,9		—	—	—	
95,1	3,85	—	—	—	—	Berg
91,3	3,83	3,59	9,7	—	—	
—	—	—	—	—	—	
92,9	3,7		—	—	—	Dietze
94,9	3,8	—	—	—	50,71	Dietze
93,4	4,02	—	—	—	—	Buchner
92,6	4,08	—		—	—	
91,2	4,23	—		—	—	
98,4	4,12	—		—	—	
97,6	3,96	3,28	9,60	—	—	Berg
96,4	3,85	3,14	9,4	—	—	
…5—90,5	3,6—3,9	—	—		—	Dietze
…0—96,5	4,0—4,1	2,5—2,6	9,0—9,5	—	—	Berg
…3—97,8)	(3,79—4,17)	(2,46—2,80)	(7,8—9,60)	—	—	
91,9	4,2	—	—	—	51,85	Buchner
91,9	3,8		—	—	—	
91,4	3,6		—	—	—	Dietze
—	—	—	—	—	—	
…5—96,0	3,7—3,8	2,9—3,0	7,0	—	—	Berg
…3—97,0)	(3,55—3,99)	(2,46—3,46)	(6,8—7,3)	—	—	Ahrens u. Hett
90,1	3,29	2,0	—	15,1	—	Dieterich
96,1	4,20	—	—	—	—	Buchner
91,6	3,4	—	—	—	—	
93,5	3,7	—	—	—	49,8	Dietze
94,4	3,65	—	—	—	—	
94,8	3,7	—	—	—	—	
—	—					
97,8	3,91	4,59	10,8	—	—	Berg
94,6	3,52	2,68	9,8	—	—	Dieterich
…3,9—100,8	3,8	—	—	—	—	Ahrens u. Hett
93,4	3,65	2,69	—	14,3	—	
97,5	3,85	3,02	9,2	—	—	Berg
93,5	3,02	2,13	8,5	—	—	Buchner
93,7	3,7	—	—	—	—	

Fortsetzung von

Ursprung der Proben	Anzahl Proben	D $\frac{15^0}{15^0}$	Schmp.	Refraktion bei 40°	S.-Z.	Esterzahl
Kalifornien . . Max.	5	—	65,5°	44,1	19,1	76,7
Min.		—	65,0°	44,0	18,9	75,3
Kuba		0,961	64,0°	—	20,2	75,0
	1	—	63,7°	—	18,0	75,0 1)
			Trübungsp. 60,0°			
" . . . . Max.	3	—	65,0°	44,6	19,0	80,9
Min.		—	64,0°	44,0	18,2	75,0
Nord-Carolina . . .		—	—	—	20,1	75,2
Süd-Carolina . . .		—	—	—	20,2	75,6
Valdivia . . . Max.	5	—	65,0°	43,4	20,3	77,3
Min.		—	64,5°	42,9	19,6	75,8
Asien						
Palästina . . . Max.	3	—	65,5°	44,3	21,7	82,0
Min.		—	65,0°	43,9	21,6	81,1
Jaffa		—	—	—	18,8	71,3
Kaiffa . . . Max.	2	—	65,5°	44,6	20,3	79,1
Min.		—	65,0°	44,4	20,2	78,8
Persien		—	—	—	20,3	72,8
Smyrna		—	64,5°	44,3	21,3	76,3
Mittel	2	—	64,5°	—	19,0	74,0 1)
			Trübungsp. 60,0°			
Ostindien . . Mittel	27	0,9668 2)	63°—65° 3)	—	6,5—9,5	85,0—92,0
		—	—	—	(6,0—12,2)	(75,2—103,1)
	132	—	—	—	5,3—12,20	75,23—103,09 S.-Z. : E.-Z. 7,4—18,8 4)
Herkunft unbekannt, Mittel	20	—	63,9°	—	8,5	88,9
Max.		—	69,0°	—	13,2	136,1
Min.		—	61,5°	—	5,2	74,8
Apis dorsata: Mittel	23	—	63,1°	—	7,9	89,4
Max.		—	67,0°	—	10,2	97,8
Min.		—	60,0°	—	4,4	69,5
Apis florea: Mittel	5	—	64,2°	—	7,5	95,6
Max.		—	68,0°	—	8,9	123,8
Min.		—	63,0°	—	6,1	80,8
Apis indica: Mittel	6	—	63,3°	—	6,8	89,6
Max.		—	64,0°	—	8,8	95,9
Min.		—	62,0°	—	5,0	84,0
Ostindien . . Mittel	418	—	63,5°	44,3—44,7	7,0—7,5	89,0—94,0
		—	(63,0°—63,5°)	(44,1—44,8)	(6,3—9,0)	(86,2—99,5)
Rangoon		—	—	—	6,0	77,0
Annam		0,964	61,0°	—	7,8	86,6
Tonkin u. Cochinchina . . Mittel	281	—	63,5°	44,9—45,0	7,5—7,7	86,5—88,0
		—	(63,0°—63,5°)	(44,7—45,1)	(7,2—8,4)	(85,7—89,9)
China . . . Mittel	9	—	65,0°—66,0°	—	6,0—8,0	83,0—90,3
		—	(62,0°—66,0°)	—	(5,3—9,7)	(76,1—111,5)
" . . . . Max.	4	—	66,5°	45,5	9,5	97,0
Min.		—	66,0°	45,4	9,0	95,0
Japan . . . Mittel		0,8160	65,9°	—	6,4	83,4
Max.		0,8207	66,5°	—	8,2	95,1
Min.		0,8135	64,9°	—	5,6	80,5

1) Salamon, Journ. soc. chem. ind. 1916, **35**, 8. — 2) Nur in einer Probe bestimmt. — **19**, 147. — 5) Unter Buchners „Ghedda"-Wachs befinden sich offenbar teils Proben von reinem, solchem von eingeführten Apis-mellifica-Stämmen bestehen, anscheinend auch hinterindisches Wachs. 1913, **19**, 354. — 7) Wasser: 5,02 %; Nichtwachs: 0,5 %; Asche: 0,08 %; 1 g Wachs ergab 60,3 ccm H

lle 91.

.-Z.	Verhältniszahl	Buchnerzahl	J.-Z.	Kohlenwasserstoffe	Unverseifbares nach Werder	Analytiker
5,3	3,99	3,58	10,8	—	—	Berg
4,1	3,98	3,42	9,6	—	—	
5,2	3,7	—	—	—	—	Dietze
—	—	—	—	—	—	
9,9	4,24	3,14	11,0	—	—	Berg
3,2	4,12	2,12	9,5	—	—	
5,3	3,74	2,5	—	—	—	Buchner
5,8	3,77	2,6	—	—	—	
0,7	3,98	2,34	9,1	—	—	Berg
5,1	3,87	2,12	8,4	—	—	
3,7	3,77	3,81	9,7	—	—	Berg
2,7	3,74	3,36	9,3	—	—	
0,0	3,8	—	—	—	—	Buchner
9,3	3,92	3,36	8,0	—	—	Berg
9,1	3,89	3,14	7,4	—	—	
3,1	3,6	—	—	—	—	Buchner
7,6	3,58	3,58	10,8	—	—	Berg
—	—	—	—	—	—	
—100,5	10,0—13,0	1,5 [2])	10,0 [2])	8,6 [2])	—	Buchner[5])
-110,5)	(7,4—14,4)	—	—	—	—	
-110,35	—	—	—	—	—	
7,4	—	—	0,3 [6])	—	—	
5,6	—	—	10,7	—		
5,4	—	—	2,3	—		
0,2	—	—	0,7 [6])	—		
5,0	—	—	9,9	—		
5,6	—	—	4,8	—		
3,1	—	—	8,0 [6])	—	—	
0,5	—	—	11,4	—	—	
3,5	—	—	6,6	—	—	
0,2	—	—	7,4 [6])	—	—	
3,5	—	—	9,2	—	—	
0,0	—	—	5,3	—	—	
—101,5	12,5—13,5	2,25—2,75	8,5—8,7	—	—	Berg
-106,1)	(10,0—14,95)	(2,02—3,0)	(7,2—9,3)	—	—	
3,0	12,1	—	—	—	—	Buchner
,4	11,0	—	6,0	10,5	—	Bellier[7])
—96,0	11,7—11,9	2,9—3,3	8,4—8,7	—	—	Berg
—97,0)	(11,4—12,33)	(2,67—3,58)	(7,0—9,1)	—	—	
—96,7	11,5—13,0	—	—	—	—	Buchner
—117,4)	(11,06—17,9)	—	—	—	—	
5,1	10,02	6,16	12,2	—	—	Berg
,4	9,96	6,08	12,0	—	—	
0,9	—	—	12,3 (Wijs) [8])	—	—	
,3	—	—	14,1 "	—	—	
0,4	—	—	10,2 "	—	—	

tp. 59,5°, nur einmal bestimmt. — 4) Buchner u. Fischer, Ztschr. f. öffentl. Chem. 1913, indischem Wachs, teils auch solche, die aus Gemischen von Wachs der indischen Bienen mit Hooper, Agricult. Ledger 1904, Nr. 7; vgl. Schulten bei Fischer, Ztschr. f. öffentl. Chem. und 760 mm. — 8) Shibasaki, The Analyse 1915, **40**, 549.

Fortsetzung von

Ursprung der Proben	Anzahl Proben	$D\frac{15^0}{15^0}$	Schmp.	n_{40}	Refraktion bei 40°	S.-Z.	E.-Z.
		$D\frac{100^0}{4^0}$					
Korea . . . Mittel	13	0,8229	65,6°	1,4580	48,0	5,9	78,71
Max.		0,8358	66,0°	1,4584	48,6	7,7	87,7
Min.		0,8090	65,0°	1,4577	47,6	4,5	74,2
Philippinen [1]:		D15,5					
Catanduanes, gelb .		0,9739	62,0°	—	—	7,5	93,0
Caluyugan barrio, St. Maria, Laguna, weiß		0,9654	64,5°	—	—	6,9	100,1
Napsan, Princesa, Palaman, weiß . .		0,9226	63,5°	—	—	7,7	99,1
Babuyan, roh . . .		0,9554	63,0°	—	—	7,9	96,9
Marcosatubig, Zamboanga, Mindanao, raff.		0,9309	62,0°	—	—	6,8	93,5
Basao, Gattaran, Cagayan, roh		0,9641	64,0°	—	—	6,3	97,6
Davao, Mindanao, roh		0.9654	63,5°	—	—	7,6	95,8
Dasselbe, raff. . . .		0,9589	63,0°	—	—	6,9	91,3
Caligayan, Isabella, roh		0,9891	63,0°	—	—	6,3	90,0
Panakan, Davao, Mindanao, roh		0,9481	63,5°	—	—	6,3	93,5
Bongon, Davao, Mindanao, roh		0,9918	64,0°	—	—	6,2	93,2
Pili barrio, Surigao, Mindanao, roh . .		0,9565	63,0°	—	—	6,4	94,1
Ilog barrio, Mindoro, roh		0,9601	62,5°	—	—	6,0	93,8
Mittel		0,9601	63,2°	—	—	6,8	94,8
Max.		0,9918	64,5°	—	—	7,9	100,1
Min.		0,9226	62,0°	—	—	6,8	90,0
		$D\frac{15^0}{15^0}$					
Australien	4	0,9648	64,0°	—	—	18,2—19,1	79,3—80,3
" . . . . Max.		—	64,5°	—	44,3	19,2	77,7
Min.		—	64,0°	—	43,9	18,8	75,1

1) Brill u. Agcaoili, Philippin. Journ. of Science 1916, **11**, A, 15. Das Wachs stammt von

Das chinesische Insektenwachs kommt nur sehr selten nach Europa, weshalb dessen Kennzahlen nur unvollständig bekannt sind. Der Hauptunterschied liegt im spezifischen Gewicht, so daß man sagen kann, daß ein Wachs, dessen Ester- und Verseifungszahl ziemlich unverändert, dessen Säure- und Buchnerzahl stark vermindert, und dessen Schmelzpunkt stark erhöht ist, bei erhöhtem spezifischen Gewicht und hoher Refraktion mit Karnaubawachs, bei unverändertem spezifischen Gewicht wahrscheinlich mit chinesischem Insektenwachs gefälscht worden ist. Karnaubawachs hat überdies einen ganz spezifischen, sehr angenehm aromatischen Geruch, der noch bei geringen Zusätzen zum Bienenwachs besonders beim Erhitzen deutlich erkennbar ist. Endlich muß darauf hingewiesen werden, daß sowohl Karnaubawachs als Insektenwachs sehr schwer verseifbar sind, und daß das mit Karnauba versetzte Wachs in Chloroform nicht vollkommen löslich ist. Zum besonderen Nach-

elle 91.

:E.-Z.	V.-Z.	E.-Z.: V.-Z.	Verhältniszahl	Buchnerzahl	J.-Z. (Wijs) 2)	Unverseifbares nach Werder	Trübungsp.	Analytiker
—	84,56	13,5	—	—	11,41	—	—	
—	88,0	17,6	—	—	12,9	—	—	
—	79,2	10,2	—	—	10,0	—	—	
2,4	100,5	—	—	—	10,8	56,8	59,5^0	
4,5	107,0	—	—	—	10,4	58,6	59,5^0	
2,9	106,8	—	—	—	9,2	60,4	60,0^0	
2,3	104,8	—	—	—	8,4	54,7	59,0^0	
3,8	101,4	—	—	—	9,2	55,4	60,0^0	
5,5	103,9	—	—	—	8,8	55,6	59,0^0	
2,6	103,4	—	—	—	9,6	55,6	59,5^0	
3,2	98,2	—	—	—	8,5	51,6	60,0^0	
4,3	96,3	—	—	—	8,2	57,0	60,0^0	
4,8	99,8	—	—	—	7,4	57,8	59,5^0	
5,0	99,4	—	—	—	9,6	53,0	59,0^0	
4,7	100,5	—	—	—	8,5	52,7	60,0^0	
5,6	99,8	—	—	—	8,6	55,3	60,0^0	
3,9	101,7	—	—	—	9,0	55,7	59,6^0	
5,6	107,0	—	—	—	10,8	58,6	60,0^0	
2,4	96,3	—	—	—	7,4	51,6	59,0^0	
—	97,5—99,4	—	4,2	—	—	—	—	Dieterich
—	97,0	—	4,04	2,24	9,7	—	—	Berg
—	94,6	—	4,00	2,02	9,2	—	—	

dorsata, A. indica und *A. zonata.* — 2) Ueno, The Analyst 1915, **40**, 549.

weis von Karnaubawachs eignet sich auch die Bestimmung der Acetylzahl, die bei Karnaubauwachs etwa 55—56, beim Bienenwachs nur etwa 15—16 und bei Montanwachs nur 11 beträgt.

Zur Prüfung auf eine künstliche Färbung hat Lemaitre[1]) folgende Probe vorgeschlagen:

Man versetzt die Lösung des Bienenwachses in Chloroform mit 2—3 Tropfen konzentrierter Salzsäure; bei der Anwesenheit von fremden Farbstoffen (Nitrofarbstoffen) wird das Chloroform rosenrot. Oder man verseift das Wachs mit wässeriger Kalilauge und übersättigt dann die Lösung mit Salzsäure; tritt dann auf Ammoniakzusatz eine blaßgrüne Färbung ein, so war das Wachs künstlich gefärbt. Ebenso gibt eine Rot- oder Braunfärbung des Wachses beim Erhitzen von Wachs mit gesättigter Borsäurelösung bis zum völligen Verdampfen des Wassers eine künstliche Färbung an. Ist ein Roh-

1) Lemaître, Bull. soc. de Philos. Bordeaux 1904, S. 182; Rép. de Pharm. 1904, [3] **16**, 356; Chem. Centralbl. 1904, **2**, 1768; Chem.-Ztg. Rep. 1904, **28**, 232 usw.

wachs künstlich gefärbt, so wird es wohl auch sonst gefälscht sein. Dagegen dürfen natürlich Wachsfabrikate, die künstlich gefärbt sind, nicht beanstandet werden vorausgesetzt, daß sie sonst rein sind.

Zum Schluß sei der Analysengang nochmals kurz zusammengefaßt. Bei jeder Wachsuntersuchung müssen Schmelzpunkt, Säure-, Ester-, Verseifungs- und Buchnerzahl bestimmt werden und qualitativ auf Stearinsäure, Harz, Glyzerin und fremde Kohlenwasserstoffe geprüft werden. Bei Bedarf wird man dann noch die Refraktion, die Jodzahl, das spezifische Gewicht und den Gehalt an Kohlenwasserstoffen oder Glyzerin bestimmen. In welcher Weise das Bienenwachs durch das eine oder andere Fälschungsmittel verändert wird, ist in Tab. 90, S. 574, schematisch zusammengestellt. Kommen mehrere Fälschungsmittel gleichzeitig im Wachs vor, so werden die Verhältnisse selbstverständlich komplizierter.

Die oben angegebenen Zahlen für die Wachssorten sind die gewöhnlichen. Es sei aber nochmals ausdrücklich betont, daß — wie aus Tabelle 91, S. 576ff., ersichtlich — auch bei reinem Wachs ziemlich häufig Zahlen gefunden werden, die von diesen mehr oder minder abweichen, wie auch schon Mastbaum[1]) anläßlich einer Untersuchung des Benguellawachses sagte: „Beim Wachs treten ähnliche Verhältnisse wie bei Butter ein, je mehr Untersuchungen echter Bienenwachssorten bekannt werden, um so mehr gehen die Grenzwerte der Kennzahlen auseinander und werden als kritische Zahlen immer unsicherer.“ Deshalb darf ein Wachs nicht nur auf Grund der bei der Analyse gefundenen Zahlen beanstandet werden, die Fälschungsmittel müssen vorher auch qualitativ und möglichst quantitativ bestimmt werden. Andererseits ist die Ansicht, die auch schon ausgesprochen wurde, daß man wegen des häufigen Verwendens von ceresinhaltigen, künstlichen Wabenzwischenwänden mit einem geringen Gehalt an fremden Kohlenwasserstoffen durch die Finger sehen müßte, grundfalsch. Hat man in einer Probe mit Sicherheit die Anwesenheit von Fälschungsmitteln nachgewiesen, so muß die Probe im Interesse der reellen Fabrikation ohne Gnade beanstandet werden. Zum Schluß sei noch betont, daß gebleichtes Wachs oft wesentlich andere Zahlen aufweist, weshalb es für sich weiter unten (s. S. 601) behandelt wird.

Technologie des Bienenwachses.

Von E. Christmann und R. Berg.

Reinigen des Rohwachses in Fabriken.

Das Rohwachs wird nach vorheriger Sortierung in für Bleichzwecke oder für die Gelbarbeit besser geeignetes Material in den als Lagerräume dienenden Kellern aufgestapelt, falls es nicht sofort verarbeitet wird.

Herstellung von Gelbwachs.

Zum Reinigen wird, wenn man Gelbwachs herstellen will, nur umgeschmolzen.

Kessel, Handwerkszeuge oder sonst zur Verwendung gelangende Apparate aus Eisen müssen gut emailliert oder homogen verbleit sein; Apparate aus Kupfer müssen dauerhaft verzinnt sein, denn Eisen färbt das Wachs rötlich,

1) Mastbaum, Ztschr. f. ang. Chem. 1903, **16**, 647.

Kupfer aber grün. Zu empfehlen sind gut gearbeitete, starke Holzbottiche (gewöhnlich aus Pitch-pine), die billiger sind, wenig die Wärme leiten, und namentlich überall dort den Vorzug verdienen, wo es sich um die Verarbeitung eines festen, kernigen, nicht leicht zu Emulsionen neigenden Wachses handelt[1]).

Das in möglichst kleine Stücke geschlagene Wachs wird in dem Schmelzbottich, dessen Boden eine Handbreit mit Wasser gefüllt ist, mittels direkten Dampfes geschmolzen. Das Wasser verhindert unmittelbare Berührung des einströmenden, heißen Dampfes mit dem Wachs und vermindert die Gefahr der Verseifung. Das siedende und wallende Wasser wirkt auch mischend, so daß man nicht umzukrücken braucht; leider entstehen dabei aber bei vielen

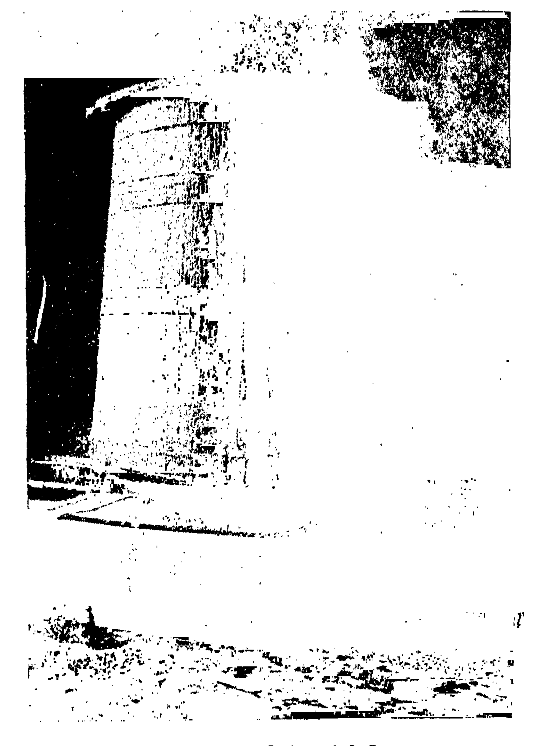


Abb. 119. Schmelzfaß.

empfindlichen Wachsen sehr leicht hartnäckige Emulsionen mit Wasser (Wachsseife).

Um dies zu verhindern, setzt man dem schmelzenden Wachs (auch schon gereinigtem) vorsichtshalber etwa $^1/_2$—1 $^0/_0$ verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) oder noch besser Oxalsäure in Kristallen hinzu. Die verdünnte Säure benetzt auch die Schmutzpartikel viel leichter als reines Wasser und reißt sie dadurch nieder. In Frankreich soll 5 $^0/_0$ Essigsäure zugesetzt werden[2]).

1) Nach einer Mitteilung von W. C. Heraeus in Hanau (Seifens.-Ztg. 1906, **33**, 1026) sollen sich Apparate und Gerätschaften aus Aluminium in der Wachsindustrie sehr gut bewährt haben. — 2) Ind. Pharmac. 1891.

Nach etwa 5—10 Minuten lebhaften Kochens läßt man etwa 12 Stunden im Schmelzfluß stehen, damit die verschiedenen Flüssigkeitsschichten sich trennen. Bei ungefähr 70° läßt man das Wachs aus. Die Temperatur darf nämlich beim Gießen nur wenig über dem Erstarrungspunkt des Wachses liegen, wenn man ein gutes Aussehen und guten Bruch erzielen will.

Am besten füllt man die geschmolzene Wachsmasse portionsweise in kleinere, mit Ausguß versehene, gut verzinnte oder vernickelte Blechtöpfe von 10—20 kg Inhalt, rührt die Masse mit einem Holzspaten so lange, bis sie sich eben noch gießen läßt und gießt sie dann, je nach Belieben, in etwa 5 kg fassende, runde Formen, größere Scheiben oder Tafeln usw.



Abb. 120. Gießen von Gelbwachs.

In kurzer Zeit zieht sich die Masse stark zusammen, so daß sie noch warm aus der Form genommen werden kann. Man läßt sie völlig erkalten und befördert sie in den Packraum, woselbst sie eingewickelt, beklebt und in Kisten verpackt zur Expedition bereit gestellt wird.

Bleichen des Wachses.

Die technische Verwendung des Bienenwachses hat in den letzten Jahrzehnten durch die vermehrte Einführung von Japan- und Karnaubawachs, besonders aber infolge der gesteigerten Produktion von Ceresin, Paraffin und anderen Wachsersatzmitteln stark abgenommen; für Kerzen, und zwar hauptsächlich für kirchliche Zwecke findet es jedoch noch sehr ausgedehnte Ver-

wendung. Da aber gelbes Wachs schlecht leuchtet und mit rußender Flamme brennt[1]), wird es gebleicht.

Die verschiedenen Wachssorten lassen sich nicht alle gleich gut bleichen[2]), am besten das ägyptische Belladiwachs, das schon nach zwei bis drei Tagen Sonnenbleiche blendend bläulichweiß wird. Diesem fast ebenbürtig ist das Chilewachs, bei dem die weiße Farbe einen Stich ins Grünliche bekommt. Etwas schwerer als dieses bleicht gutes Mozambiquewachs; es wird ebenfalls grünlichweiß. Gute Bleichwachse sind ferner das skandinavische und das der Lüneburger Heide; fast ebensogut sind die mitteldeutschen, Smyrnaer, persischen, abessinischen und brasilianischen sowie die ostindischen Wachse. Als mittelgute Bleichwachse gelten die österreichisch-ungarischen, nordfranzösischen, spanischen und türkischen Wachse. Fast ebenso leicht lassen sich



Abb. 121. Verpackung von Gelbwachs.

die Wachse aus Marokko, Algier, Tunis und Domingo bleichen, die jedoch ein mehr gelbliches Produkt ergeben. Für die Naturbleiche völlig ungeeignet sind die südfranzösischen, italienischen, argentinischen und die verbrannten ost- und westafrikanischen Wachse, während die besseren Qualitäten der ost- und westafrikanischen zum mindesten zu den mittelgut bleichbaren Wachsen gezählt werden müssen.

Schon im Altertum bleichte man das Wachs an der Sonne gerade so wie heute noch, wie ein in Herkulanum durch v. Murr aufgefundenes Wandgemälde zeigt. Die Naturbleiche dauert jedoch bei ungünstigem Wetter oft monatelang, weswegen man versucht hat, Wachs künstlich zu bleichen. Man unterscheidet dabei Oxydationsmethoden, Reduktionsmethoden und Absorptions-

---

1) Nur für die Karwoche und für Trauergottesdienst wird von der katholischen Kirche ausdrücklich die Verwendung von Kerzen aus gelbem Wachse vorgeschrieben. — 2) Vgl. S. 553 ff. bei der Beschreibung der einzelnen Wachssorten.

methoden, die im ersten Bande dieses Werkes schon eingehend besprochen sind und im folgenden in ihrer speziellen Anwendung für Wachse behandelt werden.

Oxydationsmethoden.

Bei den Oxydationsmethoden benutzt man den Sauerstoff der Luft (Naturbleiche), naszierenden Sauerstoff (Chromat-, Permanganat-, Nitrat-, Chlorat- oder Hypochloritbleiche) oder Chlor (Chlorbleiche).

Die älteste, noch heute allgemein angewandte ist die Naturbleiche, bei der Sonnenlicht, Luft und Wasser zusammenwirken. Schon frühzeitig suchte man diesen Prozeß zu beschleunigen, indem man Talg, Öl (eine, wenn auch unbeabsichtigte Fälschung des Wachses, die dem Bleicher teuer zu stehen kommt) oder Terpentinöl zusetzte. Nach Engler[1]) entsteht in dem Wasser beim Verdunsten unter Einwirkung von Luft und Licht Ozon, das dann die Oberfläche des fein verteilten Wachses oxydiert.

Die älteste Methode zur feinen Verteilung des Wachses ist das Körnen, bei dem geschmolzenes Wachs durch ein Blechsieb in bewegtes, kaltes Wasser fällt und zu kleinen, dünnwandigen Hohlkugeln erstarrt, die eine große Angriffsfläche für die Luft bieten, sehr schnell bleichen, aber durch viel Wachsstaub große Verluste veranlassen.

Im Großbetriebe wird deshalb das Wachs allgemein gebändert. Hierzu wird es abends in 800 Liter oder mehr fassenden Bottichen aus Pitch-pine mit direktem Dampf geschmolzen und gegen Wärmeverluste möglichst geschützt, über Nacht zur Klärung stehen gelassen. Am folgenden Morgen leitet man das noch flüssige Wachs durch Holzrinnen und ein feines Sieb in ein Blechgefäß, in dessen Boden eine Reihe von 3—5 mm weiten Löchern angebracht ist, aus denen das Wachs auf einen in kaltem Wasser rotierenden und von kaltem Wasser überflossenen Holzzylinder fällt, wobei es zu dünnen Bändern erstarrt, die in dem unter der Walze befindlichen, 2,5—3 m langen, 0,7 m tiefen und 1 m breiten Wasserbehälter schwimmen. Der Holzzylinder befindet sich am einen Ende des Wasserbehälters; während das Wachs nun nach dem anderen Ende fließt, erkaltet es so weit, daß die krausen Wachsbänder dort, ohne zusammenzubacken, herausgehoben, mittels Tragbahren auf die Bleichfelder hinausgetragen und dort in 6—8, höchstens 10 cm starker Schicht auf Horden locker ausgebreitet werden können.

Kleine Wachsbleichen benutzen etwa $^1/_2$ m breite, 1—2 m lange Horden aus Holzrahmen mit Böden aus Drahtgeflecht, auf dem ein grobes Gewebe aufgespannt ist. Diese können bei ungünstiger Witterung (anhaltendem Regenwetter oder zu großer, das Wachs zum Schmelzen bringender Hitze) in Schutz gebracht werden. Große Wachsfabriken benutzen feststehende, etwa 2—3 m breite und 12—20 m lange Horden, die entweder genau wie die kleinen transportabel konstruiert oder aus flachen Steinplatten oder Zement hergestellt sind. Nach Bedarf wird das Wachs mittels hölzerner Rechen gewendet. Wenn nicht der Bleichplatz sehr feucht gelegen ist, so muß, besonders bei Trockenwetter oder starker Sonnenwärme, das Wachs mehrmals mit Wasser besprengt werden.

---

[1]) Engler, Ber. 1900, **33**, 1109; Engler u. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation, 1904; siehe auch Barnouvin, Apoth.-Ztg. 1885, **6**, 19. Vgl. auch das Kap. Oxydation ds. Bds., S. 14ff.

Macht der nur oberflächlich wirkende Bleichprozeß keine weiteren Fortschritte, so wird das Wachs umgeschmolzen und aufs neue gebändert, damit neue Oberflächen der Bleichwirkung ausgesetzt werden. Dabei geht das Bleichen nach dem Umschmelzen verhältnismäßig viel schneller. Nach Engler (l. c.) beruht dies darauf, daß beim Bleichen durch Anlagern von Hydroperoxyd an die doppelten Bindungen der ungesättigten Wachsanteile Peroxyde entstehen, welche als Oxydationsträger beim Umschmelzen durch die ganze Masse des Wachses verteilt werden und auch im Innern der Bänder das Bleichen fördern. Je nach der Bleichfähigkeit muß mehr oder weniger oft umgeschmolzen werden, das Bleichen dauert oft monatelang.

Vorschläge aus neuerer Zeit zielen darauf hin, dem Wachs eine möglichst große Oberfläche zu geben. Nach einem amerikanischen Patent von Brü-

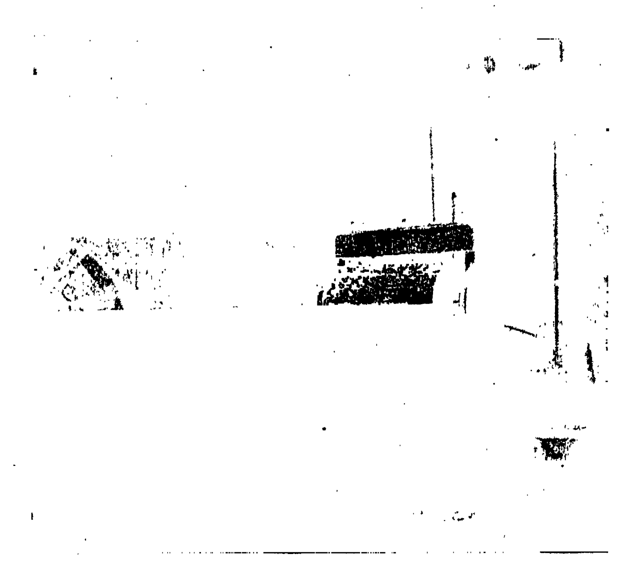


Abb. 122. Bändermaschine.

ning wird das geschmolzene Wachs durch ein Dampf- oder Luftgebläse zerstäubt. Noch feinere Verteilung erzielt man mittels de Lavals Emulsor (vgl. Bd. I, S. 776), wenn man durch diesen geschmolzenes Wachs mit Wasser von 60^0 bis höchstens 80^0 Wärme emulgiert und sofort abkühlt. Hierdurch wird der Bleichprozeß zwar sehr stark beschleunigt, leider sind aber die Verluste durch Verwehen, ebenso beim Einschmelzen durch Emulsionsbildung (Wachsseife) zu groß. Beim Bändern ist der Verlust etwa 1 %, beim gekörnten Wachs 5 %, bei zerstäubtem 20 % oder mehr.

Um den Bleichprozeß zu beschleunigen, kann man dem schmelzenden Wachs vor dem Ausbändern bis zu 3 % Terpentinöl zusetzen, das als Sauerstoffüberträger[1]) den Bleichprozeß wesentlich fördert. Bemerkt sei, daß frischem Terpentinöl diese Eigenschaft in viel stärkerem Maße zukommt als

1) Über die Vorgänge bei der Übertragung durch Terpentinöl vgl. Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, 1904, S. 76 (vgl. auch das Kap. Oxydation ds. Bds., S. 31 ff.

älterem. Dennoch wird Terpentinöl im Großbetrieb nur selten angewandt, weil es das Wachs so weich macht, daß es an der Sonne leicht zusammenklebt, dadurch die Wachsoberfläche vermindert und den Prozeß verlängert. Ein Besprengen des ausgebänderten Wachses aber mit terpentinölhaltigem Wasser ist für den Großbetrieb mit zuviel Zeit und Arbeit verbunden und steht zu der eventuell erzielten Verkürzung des Verfahrens in gar keinem Verhältnis.

Dasselbe gilt von dem Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd. Das geschmolzene Wachs wird längere Zeit bei nicht zu hoher Temperatur mit einer 20—30 %igen Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt, darauf gebändert und auf der Bleiche wiederholt mit obiger Mischung besprengt. Namentlich bei energischer Sonnenwirkung schreitet der Bleichprozeß rapide vorwärts, doch ist das Verfahren zu teuer, wirkt auch bei vielen Wachsen nur schwer oder



Abb. 123. Ausfahren des gebänderten Wachses auf die Bleiche.

gar nicht. Wenn man sich in kleineren Betrieben seiner noch zuweilen bedient, so ist der Hauptgrund, daß man dabei keine Fremdstoffe in das Wachs bringt, die wieder entfernt werden müssen, da in dem Wachs keine Spuren der angewendeten Bleichmittel vorhanden sein dürfen.

Weitaus mehr zu empfehlen ist dann, das gelbe Wachs mit $\frac{1}{3}$ schon Gebleichtem zusammenzuschmelzen, wodurch eine wesentliche Beschleunigung erzielt wird.

Nach einem russischen Patent soll man das Wachs mit Ozon bleichen [1]).

Am meisten wird von den sogen. chemischen Bleichverfahren die Bichromat- und Permanganatbleiche benutzt, und besonders die erstere, die selbst die dunkelsten, verbrannten Wachse bleicht.

Man benutzt hierzu am besten große Holzbottiche ($R = 1{,}3$ m, $r = 1{,}15$ m, $H = 1{,}7$ m) die mit starkem (2—2½ mm) Bleiblech ausgeschlagen und mit sehr kräftig wirkendem Rührwerk aus Pitch-pine versehen sind. Das Holzrührwerk wird zwar sehr rasch zer-

1) Russ. A.-G. für Ozongewinnung; Russ. Pat.-Anm. Nr. 55773/1912.

fressen, aber Metall verfärbt das Wachs zu leicht. Zur Armatur gehört ein Auslaßhahn aus säurefester Bronze, der unmittelbar über dem Boden des Bottichs angebracht nnd mit der Bleibekleidung äußerst sorgfältig zusammengelötet werden muß, sowie eine zweizöllige, durchlöcherte Bleischlange mit 2—3 Windungen. In diesen Bottichen wird eine Lösung von 50—75 kg Kaliumbichromat oder der entsprechenden Menge Natriumbichromat in 225—375 l Wasser — je nach der Qualität des Wachses — mit 75—100 kg 66grädiger Schwefelsäure versetzt und zum Kochen erhitzt. Schon abends vorher hat man 500 kg Wachs eingeschmolzen und zum Klären über Nacht stehen lassen. Dieses Wachs läßt man nun zu der kochenden Bleichflüssigkeit zufließen und stellt gleichzeitig das Rührwerk an. Der Dampf wird gleich nach dem Einlaufen des Wassers abgestellt, erst wenn die heftigste Reaktion vorbei ist, leitet man wieder lebhaft Dampf ein, bis die Farbe des Gemisches rein blaugrün geworden ist. Dann wird der Dampf

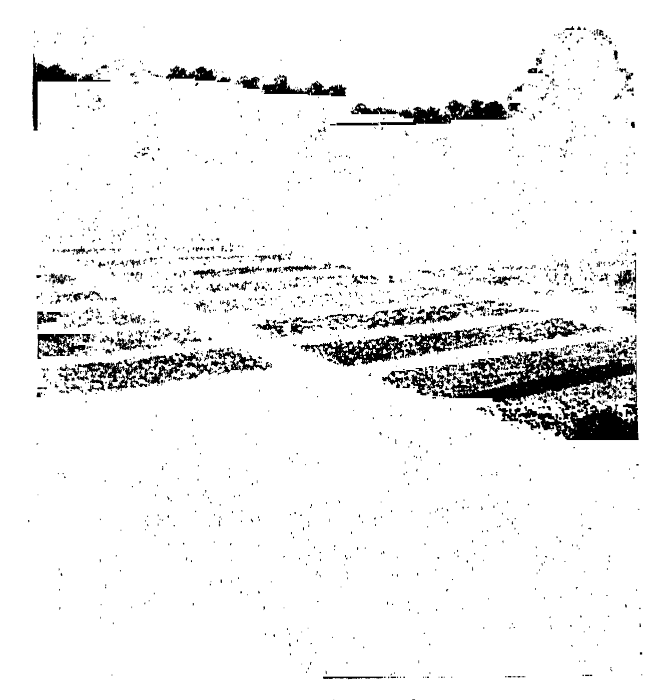


Abb. 124. Bleichanlage.

abgestellt, und man läßt das Wachs absitzen. Kurz vor dem Erstarren des Wachses, also etwa am Abend desselben Tages, zieht man die grüne Unterlauge ab, setzt frisches Wasser zu und kocht nochmals auf, am nächsten Morgen wieder, dann wird gebändert und zwei bis drei Tage gelüftet. Die Abfallaugen werden gewöhnlich auf Chromalaun aufgearbeitet.

Die Chromatbleiche ist, wie gesagt, für alle Wachse verwendbar, greift das Wachs aber sehr stark an: Geruch und Körper werden gleichzeitig mit dem Farbstoff zerstört. Deshalb verwendet man bei besseren Bleichwachsen lieber die Permanganatbleiche, die das Wachs bei weitem nicht so stark verändert.

Die Apparatur ist die gleiche wie bei der Chromatbleiche. Auf 500 kg Wachs werden 25—50 kg Kaliumpermanganat oder die entsprechenden Menge des Natriumsalzes (nicht des Calciumsalzes, das zur Bildung von unlöslichem Gips Veranlassung geben würde!) in kochendem Wasser gelöst und mit etwas mehr als der theoretisch

nötigen Menge 66grädiger Schwefelsäure versetzt. Die Bleichflüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und unter stetem Dampfeinleiten und kräftigem Rühren das Wachs zugelassen. Nach weiterem halbstündigen Kochen ist die Reaktion beendet, man stellt den Dampf ab, läßt etwa 2 Stunden absitzen, wonach sich das Wachs schwach rosa gefärbt an der Oberfläche wieder abgeschieden hat. Die Manganlauge läßt man ab und

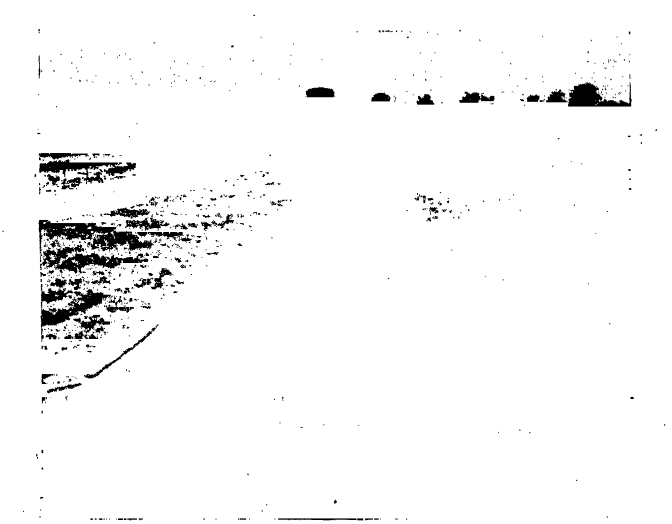


Abb. 125. Einrichtung der Bleichbänke.

pumpt sie mittels Druckpumpen in die Kristallisierbassins zur Wiedergewinnung der resultierenden Mangansalze.

Das Wachs wird bis zur völligen Entfärbung wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgekocht und ausgewaschen, und wenn nötig, noch einer kurzen Luftbleiche unterzogen.

Die Kosten eines solchen Bleichprozesses sind aus folgender Kalkulation ersichtlich:

Einsatz:		
500 kg Wachs à M 2,70		1350,00 M
Materialien:		
50 kg Permanganat à M 70 p. % kg		35,00 „
75 kg Schwefelsäure à M 5,50 p. % kg		4,12 „
Dampfverbrauch 3 Std. à M 1,00		3,00 „
Arbeitslöhne, 5 Mann à 5 Std. à M 0,30 . . .		7,50 „
Generalunkosten, Amortisation usw. 3 % . . .		45,00 „
		1444,62 M
Gewinn an:		
Mangansalze ca. 100 kg à M 25 .	25,00 M	
Gew. Extraktionswachs (15 kg) . .	30,00 „	55,00 M
Ausbeute = 475 kg		1389,62 M
Gewinn für 100 kg		292,55 „

Die Einrichtung und Anlage der chemischen Bleiche (s. Tafel VI) ist so gewählt, daß, mit Ausnahme des Montags, täglich 8 Chargen à 500 kg = 4000 kg gemacht werden können, pro Woche 20000 kg oder der 30wöchigen Campagne März—Oktober 600000 kg. Dementsprechend sind auch die Größenverhältnisse der Naturbleiche gewählt, da eine Permanganatbleiche ohne anschließende Naturbleiche nur selten ausreicht. Das Terrain der letzteren umfaßt etwa 6000 qm und vermag mit seinen ca. 120 Bleichbänken, jede

zu 500 kg Wachs berechnet, etwa 60000 kg auf einmal aufzunehmen. Rechnet man mit einer 20tägigen Bleichdauer für die einzelne Nachbleiche, so kann während der 200-tägigen Bleichperiode im Jahre mit einer zehnmaligen Beschickung der Bleiche gerechnet werden, so daß letztere für ein Gesamtquantum von etwa 600000 kg ausreicht.

Um der bräunenden Wirkung der überschüssigen Schwefelsäure aus dem Wege zu gehen, hat man folgende Vorschläge gemacht:

Man hat versucht, nur mit der zur Neutralisation des freiwerdenden Calciumhydroxydes nötigen Menge Schwefelsäure auszukommen und den Manganschlamm dann durch Filtrieren des Wachses durch Filterpressen zu entfernen. Dies hält jedoch sehr schwer, da der Schlamm außerordentlich fein verteilt ist; das Wachs

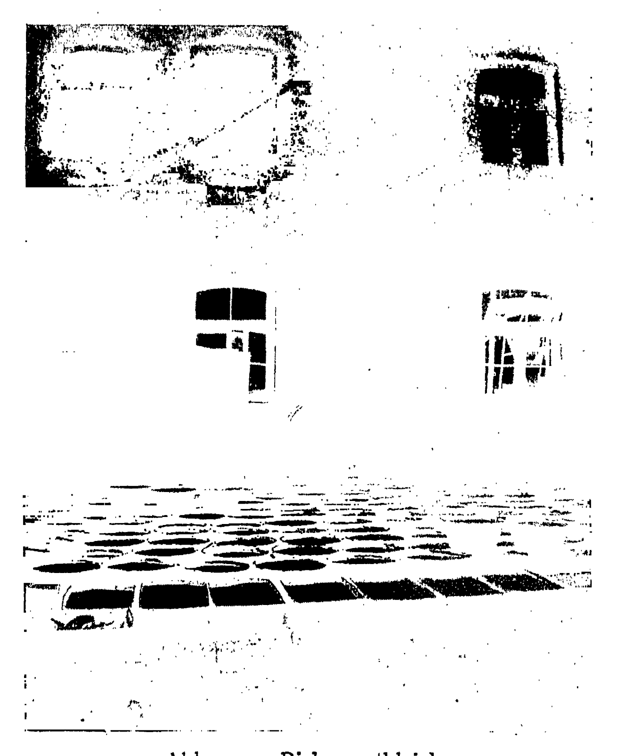


Abb. 127. Bichromatbleiche.

muß nachher sehr häufig ausgekocht werden, um vollständig rein zu werden, ist aber dann auch sehr schön.

Nach einem anderen Vorschlag soll man das Mangansuperoxydhydrat durch Zugabe von Natriumbisulfit in Lösung bringen. Wie Berg, der dies Verfahren im großen zu probieren Gelegenheit hatte, gefunden hat, bildet das Wachs dann mit der Bleichflüssigkeit eine erst durch wochenlanges Erhitzen trennbare Emulsion, wobei das Wachs eine sehr schwer entfernbare, rötlichbräunliche Färbung annimmt.

Dagegen ist die von Berg angegebene Modifikation des Permanganatverfahrens sehr angebracht. Nach dieser nimmt man nur etwa 200 kg Wachs in Arbeit, damit es nicht so lange erhitzt zu werden braucht. Das Wachs wird mit direktem Dampf sofort eingeschmolzen, ohne daß man es vorher klar zu schmelzen braucht. In das Wachs läßt man ganz langsam eine heiße Lösung von 6 kg Kaliumpermanganat zufließen, worauf bald eine sehr heftige Reaktion unter sehr starkem Schäumen einsetzt; während dieser Reaktion muß der Dampf abgestellt sein und das Reaktionsgemisch sehr gut gerührt werden, um einem Überschäumen vorzubeugen. Läßt die Reaktion nach, so

gibt man wieder Dampf und kocht, bis eine Probe keine Spur von der roten Permanganatfärbung zeigt. Darauf gibt man nur ganz wenig mehr als die berechnete Menge Salzsäure, also 7 kg Salzsäure 1,2 mit 10—14 kg Wasser verdünnt, hinzu und läßt ganz langsam unter kräftigem Sieden und intensivem Rühren nur so viel einer konzentrierten Oxalsäurelösung zufließen, als eben zur Reduktion des Mangansuperoxydhydrates nötig ist, kocht noch bis die braunen Flocken verschwinden und läßt dann absetzen. Einige Stunden später schon kann man das klare, gebleichte Wachs abziehen und zu Blöcken gießen. Diese Methode verlangt große Übung und Aufmerksamkeit, gibt aber bei guten Bleichwachsen von allen, die Naturbleiche /nicht ausgenommen, die besten Resultate, und nur sehr selten ist eine Nachbleiche an der Sonne nötig. Die guten Eigenschaften des Wachses werden bei richtiger Ausführung

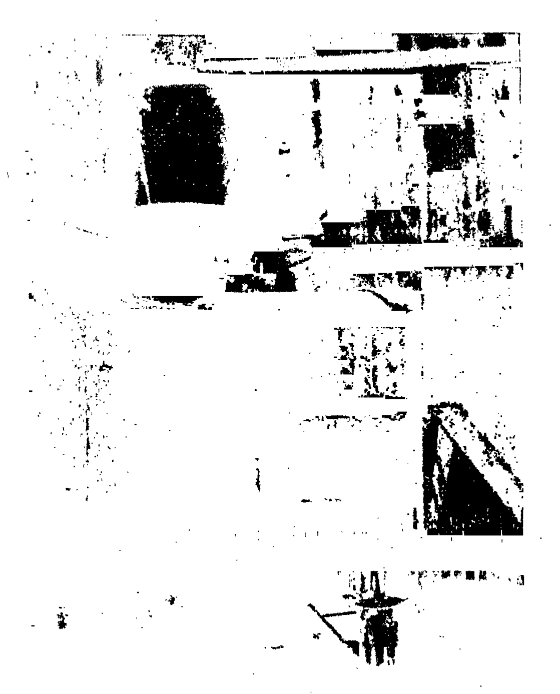


Abb. 128. Permanganatbleiche nach Berg.

des Verfahrens nicht verändert, oft genug bleibt sogar der Honiggeruch ziemlich gut erhalten.

Es ist von größtem Vorteil, neben der Naturbleiche zwei chemische Verfahren zu verwenden, denn die Permanganatbleiche zum Beispiel greift, wie schon gesagt, das Wachs nur unbedeutend an, ist aber nicht bei allen Wachsen anwendbar und die überall verwendbare Chromatbleiche liefert leider ein stark verändertes Produkt und sollte deshalb nur da angewandt werden, wo alle anderen Methoden versagen. Eine gut geleitete Wachsbleiche sollte deshalb stets diese beiden Methoden benutzen.

Man hat auch vorgeschlagen, das Wachs mit Sulfiten oder Hydrosulfiten unter Schwefelsäurezusatz zu bleichen, aber die Wirkung ist schwach und Emulsionsbildung unvermeidlich. Alle hierfür vorgeschlagenen Methoden sind für die Praxis vollkommen wertlos.

Von den sogen. chemischen Bleichmethoden ist wohl die **Chlorbleiche** die älteste. Man leitet das Chlor nicht gasförmig ein, sondern entwickelt es

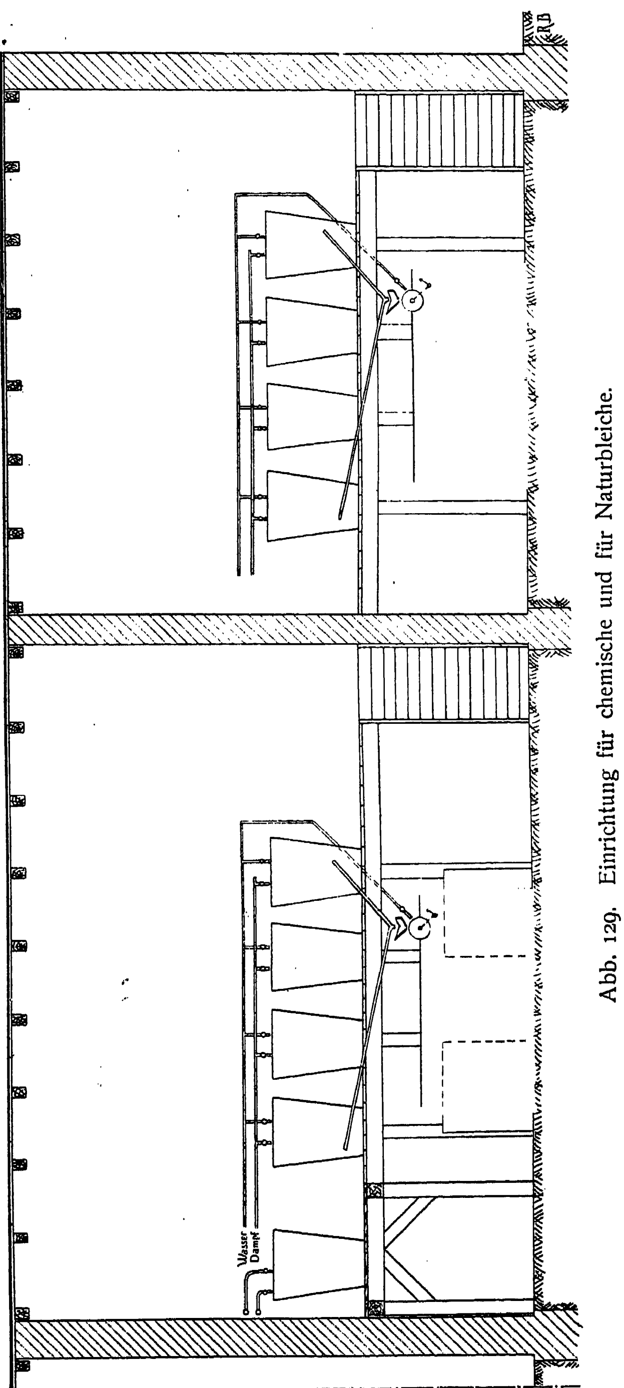


Abb. 129. Einrichtung für chemische und für Naturbleiche.

in dem Bleichbade aus Schwefelsäure und Alkalihypochloriten oder aus Permanganat und Salzsäure. Die Säure wird portionsweise so vorsichtig eingeführt, daß alles entstehende Chlor gleich verbraucht wird. Die Menge der Bleichflüssigkeit beträgt $^1/_{10}$ bis $^1/_2$ vom Gewicht des Bleichgutes. Nach der Bleichung wird das Wachs wiederholt mit Wasser gekocht und zur Verbesserung des Geruches gebändert und einige Tage gelüftet.

Die Chlorbleiche findet nur selten Anwendung, da die Zeitersparnis durch das notwendige Lüften sehr gering ist und das Wachs nie rein weiß, sondern mehr grau wird, ein „totes" Aussehen hat, zum Bröckeln neigt und sich schwer verarbeiten läßt. Auch bilden sich bei dieser Methode stets Chlorsubstitutionsprodukte, die beim Brennen der aus solchem Wachs hergestellten Kerzen Salzsäure entwickeln und die Brennfähigkeit ungünstig beeinflussen.

Zur Hypochloritbleiche löst man[1]) 50 kg Soda und 5 kg Chlormagnesium in 1000 Liter Wasser, elektrolysiert die Lösung, bis sie etwa 1 bis 2 g bleichenden Sauerstoff im Liter enthält und verrührt sie mit dem geschmolzenen Wachs. Wenn nötig, soll die ganze Operation noch einmal wiederholt werden. Die alkalische Flüssigkeit löst das Wachs teilweise und emulgiert es außerordentlich fein, infolge der dadurch innigen Berührung zwischen Bleichflüssigkeit und Bleichgut ist der Bleicheffekt tatsächlich sehr gut; das erhaltene Produkt ist aber etwas klebrig und enthält auch bei größter Vorsicht stets geringe Mengen Chlorsubstitutionsprodukte.

Diese Kalamität entsteht übrigens auch bei der Chloratbleiche[2]). Bei dieser wird 1,5 kg Kaliumchlorat in etwas Wasser gelöst, innigst mit dem geschmolzenen Wachs verrührt und unter Dampfeinleiten mit 6 kg Schwefelsäure von 33 % angesäuert. Nachdem das Gemisch etwa 6 Stunden langsam gekocht hat, läßt man absetzen und zieht die Unterlauge ab. Das Verfahren wird mit 1 kg Chlorat und 3 kg Schwefelsäure wiederholt und nochmals 4—5 Stunden gekocht. Zum Schluß werden nach nochmaligem Abziehen der Unterlauge mit einer Lösung von 120—140 g Natriumsulfit die letzten Spuren Chlor entfernt. Danach bändert man und bleicht 2—3 Tage an der Sonne nach. Abgesehen von dem übermäßig langen Kochen, das dem Wachs einen rötlichen Ton verleiht, scheint die Zeitersparnis nach diesem Verfahren bei guten Bleichwachsen sehr fraglich.

Solly[3]) hat auch ein Verfahren für die Nitratbleiche angegeben, das jedoch, wie weitaus die meisten dieser Verfahren, wohl außerhalb des Versuchslaboratoriums keine Anwendung gefunden hat. Er verrührt das geschmolzene Wachs mit 10 % Kalisalpeter (oder 12 % Natronsalpeter), läßt tropfenweise 5 % (3 %) verdünnte Schwefelsäure (1:8) zufließen, gibt kochendes Wasser hinzu und läßt absetzen.

Das in neuerer Zeit so erfolgreich bei Fetten und Ölen angewandte Verfahren zum Bleichen mittels heißer Luft in Gegenwart von einem als Katalysator wirkenden Metallsalz (Metallseifen) ist nach Rai[4]) bei Bienenwachs unanwendbar, weil dieses bei längerem Erhitzen sich bräunt.

Absorptionsmethoden.

Für die Absorptionsbleiche wurde die Knochenkohle mehrfach vorgeschlagen, sie wirkt unvollständig und ist auch zu teuer.

1) Seifens.-Ztg. 1903, **30**, 312. — 2) Seifens.-Ztg. 1905, **32**, 21. — 3) Solly, vgl. Sedna, Das Wachs und seine technische Verwertung. 2. Aufl., S. 58. — 4) Rai, Journ. soc. chem. ind. 1917, **36**, 948.

Billiger wäre ein von E. Weingärtner[1]) patentiertes Verfahren, wonach Wachs mit 10 % gepulvertem, wasserhaltigem Aluminiumhydrosilikat (Fullererde) bei 130° bis 170° etwa 30 Minuten lang gerührt und mittels Filterpressen oder durch Zentrifugieren wieder abgetrennt wird. Die noch 60 % Wachs enthaltende Bleicherde wird mit Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff o. ä. extrahiert. Nach Christmanns Versuchen bekommt das Wachs durch das andauernde, hohe Erhitzen einen unschönen, rötlichen Stich, die Methode ist also unbrauchbar. Dasselbe gilt für das Richter und v. Orth[2]) patentierte Verfahren. Als ungenügend wirksam und für den Großbetrieb viel zu teuer muß die Schilling[3]) patentierte Verwendung von aus Aluminiumamalgam entstehender Tonerde bezeichnet werden.

Nach Frese[4]) soll Bienenwachs bei 100°—120° mit 5 bis 15 % Bleicherde (Moosburger Tonerde „Tonsil") 2 Stunden lang gut verrührt und dann mit Filterpressen von der Bleicherde getrennt werden. Das Verfahren soll sauber und billig sein, das Wachs soll seine Struktur, Elastizität, Säurezahl usw. behalten, obgleich der Schmelzpunkt etwas erhöht wird. Der unangenehme Geruch des gewöhnlichen, weißen Wachses soll dem so gebleichten vollkommen fehlen.

Genthes[5]) Verfahren, das ultraviolettes Licht und Sauerstoff verwendet, dürfte wohl ebenfalls viel zu kostspielig sein.

Das Verfahren von Müller-Jacobs[6]), das angeblich auch für Bienenwachs gelten soll, ist dafür gänzlich unbrauchbar.

Untersuchung des gebleichten Wachses.

Durch den Bleichprozeß wird das Wachs stets mehr oder weniger verändert und in Unkenntnis dieser Tatsache sind schon manchmal reine Wachse zu Unrecht als gefälscht beanstandet worden[7]). Die folgenden Tabellen (92 u. 93) zeigen dies deutlich.

Durch den Bleichprozeß soll nach A. u. P. Buisine[8]) besonders die Jodzahl sinken und der Gehalt an Kohlenwasserstoffen verringert werden, wie auch die folgende Tabelle 92 zeigt.

Ähnliches fanden auch Allen, Henriques und Mangold.

Ausführliche Mitteilungen über den Einfluß des Bleichprozesses machte Berg[9]) (Tab. 93).

Danach wird beim Bleichen die Säurezahl stets vergrößert, bei Naturbleiche am wenigsten, bei Chromatbleiche am meisten. Die Esterzahl wird bei der Naturbleiche, gewöhnlich auch bei der Permanganatbleiche nicht verändert, bei der Chromatbleiche aber vermindert. Dadurch wird die Verhältniszahl bisweilen so stark herabgedrückt, daß die Vermutung eines Zusatzes von Stearinsäure hervorgerufen wird. Die Verseifungszahl ist gewöhnlich etwas erhöht. Bei der Buchnerzahl sind die Verhältnisse komplizierter; durch Natur- oder Permanganatbleiche wird sie etwas erniedrigt, während sie durch Chromatbleiche erhöht wird. Im ersten Falle dürften alkohollösliche,

---

1) E. Weingärtner, Franz. Pat. Nr. 365355. — 2) Richter u. v. Orth, Engl. Pat Nr. 20649 1910; V. St. A. Pat. Nr. 1072035 v. 28. Sept. 1910. — 3) Schilling, D.R.P. Nr. 230051 v. 24. Dez. 1909; Belg. Pat. Nr. 228384 v. 27. Aug. 1910; Franz. Pat. Nr. 419784 v. 27. Aug. 1910; Österr. Pat. Nr. 52204 vom 1. Sept. 1911. — 4) Frese, Seifens.-Ztg. 1913, **40**, 197. — 5) Genthe, D. R. P. Nr. 223419 v. 24. Aug. 1907. — 6) Müller-Jacobs, V. St. A. Pat. Nr. 883661 v. 31. März 1908. — 7) Buchner, Chem.-Ztg. 1888, **12**, 760; siehe auch Seifens.-Ztg. 1912, **39**, 1142, 1212. — 8) A. u. P. Buisine, Bull. soc. chim. 1890 [3] **4**, 465; Compt. rend 1890, **112**, 738; Ber. 1890, **23**, Ref. 769; 1891, **24**, Ref. 443. — 9) Berg, Chem.-Ztg. 1902, **26**, 605; vgl. auch Medicus u. Wallenstein, Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genußm. 1902, **5**, 1092; Chem.-Ztg. 1902, **26**, Rep. 357 Chem.. Centralbl. 1903, **73**, I, 187.

Tabelle 92.

	Schmp.	S.-Z.	V.-Z.	J.-Z.	1 g Wachs liefert ccm H[1])	Kohlenwasserstoffe Proz.
Reine, gelbe Wachse	63°—65°	19—21	91—95	10—11	52,5—55	13—14
Unter Zusatz von 3—5 % Talg gebleicht	63,5°—64°	21—23	105—115	6—7	53,5—57	11—12
Reines, gelbes Wachs	63,5°	20,2	93,5	10,9	53	13,5
Dasselbe unter Zusatz von 5 % Terpentinöl gebleicht	63,5°	20,2	100,4	6,8	54,9	12,4
Dasselbe mit H_2O_2 gebleicht	63,5°	19,9	98,4	6,3	56,1	12,5
Reines, gelbes Wachs	63°	20,4	95,1	11,2	54,5	14,3
Dasselbe mit Tierkohle entfärbt . .	63°	19,7	93,2	11,4	53,6	13,3
Dasselbe mit Permanganat gebleicht	63,7°	22,6	103,3	2,6	—	—
Dasselbe mit Permanganat gebleicht	63,5°	22,0	99,2	5,8	55,5	13,3
Dasselbe mit Bichromat gebleicht	63,2°	21,9	98,9	7,9	51	13,2
Dasselbe mit Bichromat gebleicht	64°	23,4	107,7	1,1	53,6	11,8

Tabelle 93.

Wachssorte	Bleichweise	S.-Z.	E.-Z.	Verhältniszahl	V.-Z.	J.-Z.	Buchnerzahl	Refraktion	Schmp.
Italienisches	ungebleicht	23,4	77,6	3,32	100,9	9,4	7,1	46,1	65,0
	m. Permanganat	23,8	76,9	3,23	100,7	7,5	6,7	44,3	65,0
	m. Chromsäure	27,5	73,6	2,67	101,2	9,0	6,7	43,7	66,5
Ostindisches	ungebleicht	8,8	105,1	11,9	113,9	8,6	4,7	44,8	62,5
	m. Permanganat	10,9	103,5	9,53	114,3	6,4	4,7	44,9	62,0
Marokkanisches	ungebleicht	19,5	80,2	4,12	99,7	8,7	4,8	44,4	64,0
	m. Permanganat	19,5	80,2	4,10	99,7	5,6	3,8	44,5	63,5
	m. Chromsäure	24,2	76,3	3,15	100,5	8,9	6,5	43,7	64,0
Heidewachs (deutsches)	ungebleicht	20,2	74,2	3,67	94,4	8,8	5,4	44,8	64,5
	naturgebleicht	20,3	76,5	3,77	96,8	5,8	4,5	44,8	64,0
	m. Permanganat	20,9	76,3	3,66	97,2	5,3	4,5	44,8	63,5
	m. Chromsäure	23,8	73,1	3,07	96,9	9,4	5,8	44,1	65,5
50 % Ostind. und 50 % Marokko	ungebleicht	14,2	94,3	6,63	108,5	7,1	4,9	44,8	63,5
	m. Permanganat	16,0	97,7	6,12	113,7	5,7	4,8	44,8	63,0
	m. Chromsäure	20,4	93,8	4,60	114,2	7,5	6,4	43,9	63,5
50% Ostind., 25 % Marokko und 25 % Heidewachs	ungebleicht	15,0	95,1	6,32	110,0	8,5	5,5	44,6	63,0
	m. Permanganat	15,1	96,3	6,37	111,4	5,8	4,7	44,6	63,0
	m. Chromsäure	21,0	94,4	4,50	115,4	8,5	6,6	44,1	63,5

1) Vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 178.

ungesättigte Säuren in Oxysäuren oder Laktone überführt werden. Im letzteren Falle dürfte die Chromsäure auf die ungesättigten Säuren spaltend einwirken unter Bildung von Säuren von niedrigerem Molekulargewicht. Während die Natur- oder Permanganatbleiche die Jodzahl aus demselben Grunde erniedrigen, bewirkt die Chromatbleiche eine Erhöhung der Jodzahl, indem die Chromsäure wahrscheinlich die hydriertcyklischen Verbindungen des Wachses (Cholesterine) zu wasserstoffärmeren, also mehr ungesättigten Verbindungen oxydiert. Die Refraktion sinkt nach der Chromatbleiche. Der Schmelzpunkt steigt immer, bei Chromatbleiche sogar auf 67,5°—68°.

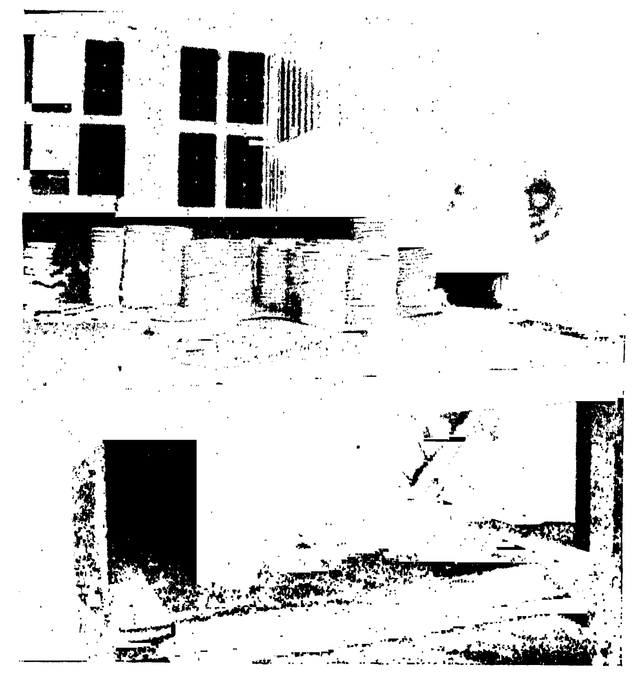


Abb. 130. Verpacken des gebleichten Wachses.

Die italienischen Wachse, die auch physikalisch ziemlich viel von den anderen Bienenwachssorten abweichen, zeigen in manchen Beziehungen ein anderes Verhalten.

Die Hauptschwierigkeit bei der Beurteilung des gebleichten Bienenwachses ist, daß durch Hydrolyse des Myricylpalmitats Palmitinsäure frei wird und dadurch oft zu Verdacht auf Verfälschung mit technischem Stearin Veranlassung gab. Gibt also ein weißes Wachs eine geringe Stearinsäurereaktion bei ungewöhnlich hoher Säurezahl, so darf man nur auf Stearinzusatz schließen, wenn man Stearinsäure isolieren kann. (Verfahren siehe Bd. I, S. 237.)

Berg[1]) trennt für diesen Zweck Palmitin- und Stearinsäure mit ver-

---

1) Berg, Chem.-Ztg. 1908, **32**, 779. (Die Verfahren von Hehner und Mitchell Bd. I, S. 237; Kreis und Hefner, Bd. I, S. 238; Emerson, Journ. amer. chem. soc. 1907, **29**, 1750; 1908, **1**, 618 sind für diesen Zweck unbrauchbar, weil die Fettsäuren beim Erhitzen mit Alkohol teilweise verestert werden).

dünntem Aceton vom spez. Gew. 0,8450 bei 15° (mit ungefähr 85 % reinem Aceton), das bei 0° in 100 ccm 0,690 g Palmitinsäure, aber nur 0,069 g Stearinsäure löst.

100 g einer Komposition, die 1 % „Stearin" (dies bestand aus 42 % Stearinsäure und 58 % anderen Säuren) enthielt, wurden ½ Stunde am Rückflußkühler mit 500 ccm Alkohol von 80 Gew.-Proz. gekocht, auf etwa 30°—40° abgekühlt und mit 80 %igem Alkohol das ursprüngliche Gewicht wieder hergestellt. Nach 24 Stunden wurde filtriert, 375 ccm des Filtrats, entsprechend 75 g Wachs wurden verdunstet, der wässrige Rückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherauszug mit 20 ccm 10 %iger Natronlauge gut durchgeschüttelt, wobei eine gallertartige Emulsion entstand. Um hieraus die Seifen, die die freien Wachssäuren und Stearin enthielten, zu isolieren, wurde die Emulsion nach halbstündigem Stehen (wodurch etwa entstandenes Äthylstearat zerlegt wird) unter gutem Schütteln mit 500 ccm reinem Aceton versetzt; die unlöslichen Seifen wurden durch ein gehärtetes Filter abfiltriert, mit Aceton etwas ausgewaschen, in heißem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die abgeschiedenen Fettsäuren wogen 1,97 g und wurden in 300 ccm Aceton, spez. Gew. 0,8450, gelöst. (Bestände der ganze Rückstand aus Palmitinsäure, so wären gerade $\frac{1{,}97 \cdot 100}{0{,}65} = 303$ ccm Aceton erforderlich, um alles bei 0° in Lösung zu halten.) Nach 24 Stunden Stehen der Lösung bei 0° bis +1° hatte sich ein flockiger Niederschlag gebildet, der nach dem Abfiltrieren, Abspülen mit eisgekühltem Aceton vom spez. Gew. 0,8450 und Trocknen auf dem Wasserbade 0,10 g wog und bei 67° schmolz, also aus fast reiner Stearinsäure bestand.

Da die 300 ccm Aceton bei 0° noch $3 \times 0{,}065 = 0{,}195$ g Stearinsäure in Lösung hielten, so wurden insgesamt 0,295 g Stearinsäure gefunden. In der Lösung waren ursprünglich $0{,}75 \times 0{,}42 = 0{,}315$ g Stearinsäure, wovon also rund 93 % wiedergefunden wurden.

Für die Berechnung kann man für gewöhnlich den Gehalt des technischen Stearins an reiner Stearinsäure zu rund 50 % veranschlagen, und vorteilhaft zum Lösen der Fettsäuren ein schon bei 0° mit chemisch reiner Stearinsäure gesättigtes Aceton vom spez. Gew. 0,8450 verwenden, wodurch die Korrektur für die in der Lösung gebliebene Säure wegfiele und auch die Schärfe des Nachweises vergrößert würde.

Bei ganz geringen Mengen Stearin könnte der Schmelzpunkt des Niederschlags niedriger gefunden werden infolge Beimischung von Cerotinsäure. Diese ist jedoch leicht von der Stearinsäure zu trennen, da die Cerotinsäure in kaltem Petroläther fast unlöslich ist.

Der Geruch wird durch den Bleichprozeß unangenehm, talgig und ranzig, da nach Bergs Untersuchungen freie Buttersäure und Baldriansäure entstehen.

Das Wachs wird durch Bleichen zwar härter, aber gleichzeitig bedeutend spröder und doch beim Kneten mehr talgig; außerdem wird das Korn viel gröber. Die Chromatbleiche wirkt hier in jeder Hinsicht schlimmer als die Permanganatbleiche.

Für gute, gebleichte Ware wird in Deutschland etwa 312 bis 340 M. bezahlt.

Verwendung des Bienenwachses.

Der Verbrauch an Bienenwachs ist in den letzten Jahrzehnten sehr zurückgegangen, weil es vielfach durch billigere Stoffe, Paraffin, Ceresin usw. ersetzt wird. Trotzdem findet es noch ausgedehnte Anwendung, z. B. in der Pharmazie und in der Kosmetik zu Wachssalben, Wachspomaden, Wachspflastern, Wachscremes, Bartwichsen usw., mehr aber noch für einige andere Zwecke, die im folgenden kurz besprochen werden.

Wachsfackeln: Zu ihrer Darstellung wird meistens ein Gemisch aus Wachs, Harz, Talg, Ceresin oder Paraffin verwendet. Man überzieht einen runden Holzstab mit einer Papierhülle und überzieht diese mit Wachs durch wiederholtes Eintauchen in geschmolzenes Wachs, bis die Papierhülle genügende Festigkeit und Steifheit erlangt hat, so daß man den Stab herausziehen kann. Die Fackel wird dann noch mit in der Wachsmasse getränkter Jute überwickelt und die die Fackel am Kopfende ein wenig überragende Stoffhülle des besseren Anbrennens wegen noch einmal in die gleiche Wachsmasse getaucht und zu einer Spitze gedreht. Gewöhnlichen Fackeln gibt man einen Kreideanstrich, der ebenso wie die Stoffhülle ein zu schnelles Umsichgreifen der Flamme verhindern soll.

Wachsblumen: Für die Herstellung von Wachsblumen wendet man auch eine Schmelze von Stearin, Karnaubawachs, Japanwachs, Paraffin, Ceresin und Bienenwachs an, in die man Blumen aus Papier oder sonstigem Material eintaucht. Die auf diese Weise entstehende Wachsblume färbt man durch Aufpinseln, wobei man etwas Federalaun (Alumen plumosum) um Glanz zu erhalten oder Stärkepulver zum Mattieren zusetzt.

Überziehen mit alkoholischer Schellacklösung gibt Hochglanz.

Wachsfiguren: Wachsfiguren, vor allem Votivfiguren, gießt man in Formen aus Gips oder Metall, die man mit Wasser oder Öl befeuchtet, damit die erstarrte Masse los läßt. Will man hohle Figuren erhalten, so sticht man die erstarrte Fülle an und läßt aus ihr das im Innern befindliche, noch flüssige Wachs herauslaufen. Meistens verwendet man harte Kompositionen von Wachs und Karnaubawachs, Ceresin, Harz, Stearin usw., z. B. 10 Teile Wachs, 4 Teile Ceresin, 2 Teile Paraffin, 1 bis 2 Teile Burgunderharz, weiß. Die beste Gießtemperatur ist für diese Mischung 85°.

Entweder werden die Figuren bemalt und lackiert oder man benutzt ein in der Masse gefärbtes Wachs, das nach dem Guß noch lackiert werden kann. Hierzu verwendet man Mineralfarben oder zur Erhaltung der Transparenz fettlösliche Farben, z. B.

Rot: Fuchsin, Nakarat, Corallin, Safranine, Grenat soluble, Naphthalinrot, Magdalarot, Naphthazarin oder Azodinaphthylamin. Alkanna, Krapp, Drachenblut.

Violett: die verschiedenen Nuancen von Anilinviolett, weiter Methyl-, Äthyl- oder Jodviolett, Naphthalinviolett, Naphthanin, Oxynaphthylamin. Indigkarmin + Alkannin.

Blau: Anilinblau, Bleu de Lyon, Nachtblau, Alkaliblau, Azalin, Indulin, Phenocyanin. Indigkarmin.

Grün: Anilingrün, Vert lumière, Aldehydgrün, Eméraldine. Indigkarmin + Curcuma.

Gelb: Anilingelb, Chrysanilin, Safranin, Pikrinsäure, Goldgelb, Aurin, Viktoriagelb, Martiusgelb, Dinitronaphthol. Curcuma, Saffran, Gelbholz, Quercitron.

Braun: Fuchsinbraun, Anilinbraun, Naphthalinbraun, Havannabraun, Phenylbraun, Phénicienne.

Schwarz: Nigrosin, Anilinschwarz.

Kunstwaben: Die Kunstwaben sind erst in neuerer Zeit aufgekommen und dort beliebt, wo es dem Bienenzüchter mehr auf die Honig- als auf die Wachsausbeute ankommt. Die Kunstwaben ermöglichen den Bienen, den Wabenbau schneller zu vollenden und die Füllung desselben in kürzerer Zeit zu bewerkstelligen.

Kunstwaben werden mittels Prägeformen oder Prägewalzen hergestellt. Die Prägeformen bestehen aus zwei Metallplatten, die die Figur des sechseckigen Zellenbodens mit seinen drei Randflächen in regelmäßigen Reihen, einmal vertieft, das andere Mal erhaben, eingraviert enthalten, wobei die erhabenen Flächen des Deckels mit den vertieften der Gußform und umgekehrt zusammenpassen. Man befeuchtet Presse und Deckel mit schwacher Stärkelösung (Kartoffelwasser), um Ankleben des Wachses zu vermeiden und gießt etwas heißes Wachs in die Form, legt den Deckel mit leichtem Druck hinein und gießt das überschüssige Wachs zurück. Die Presse wird nun auf eine kalte Unterlage (einen mehrfach zusammengefalteten, nassen Sack) gesetzt und nach Erstarren des Wachses die künstliche Wabe herausgenommen. Je heißer das Gießwachs und je stärker der Druck beim Pressen ist, desto dünner fallen die Waben aus. Stündlich lassen sich 30—40 Stück herstellen.

Bei der Herstellung im großen verwendet man nur schön gefärbtes Wachs von feinem aromatischen Geruch; dies wird geschmolzen und in einer 2—3 cm starken Schicht in ein sehr hohes Gefäß gegeben, das schon zu ³/₄ mit etwa 70⁰—80⁰ warmem Wasser gefüllt ist. Ein der Länge der gewünschten Waben entsprechendes, etwa 1 cm starkes Holzbrett, das durch mehrstündiges Liegen in Wasser gut durchtränkt worden ist, wird durch mehrmaliges Eintauchen in das Wachsgefäß mit Wachs überzogen, das an drei Kanten wieder abgestrichen wird, so daß sich die gleichmäßigen, dünnen Wachsplatten ablösen lassen. Diese werden dann zwischen den vorher erwärmten und mit dünner Stärkelösung befeuchteten Walzen der Kunstwabenpresse geprägt und in einer verstellbaren Form auf das gewünschte Format geschnitten.

Zu den Kunstwaben sollte nur reines Wachs genommen werden. Der Imker, der sich durch die billigeren Preise der Kompositionswaben verleiten

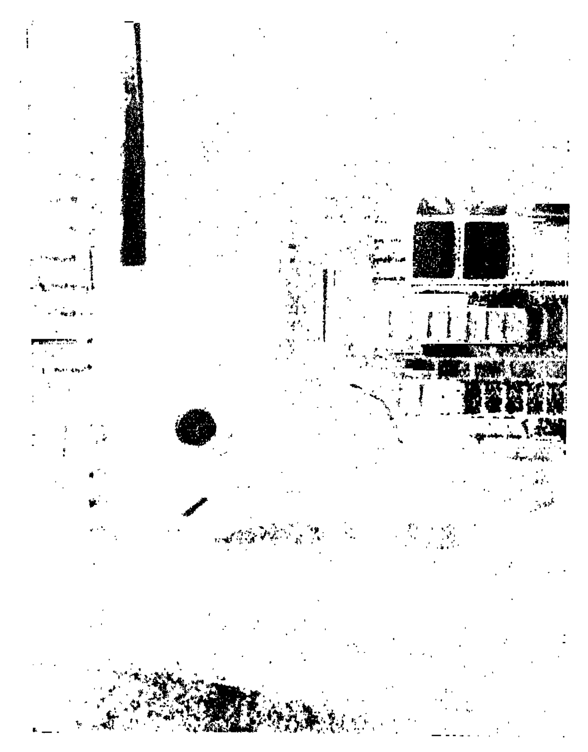


Abb. 131. Hydraulische Presse mit Dampfheizung für Wachsrückstände.

läßt und solche in seinen Bienenwohnungen einbaut, schädigt sich selbst damit am schwersten, da er dann ein schon von Anfang an gefälschtes Wachs ernten wird, das nur unverhältnismäßig billig verkäuflich ist.

Wachs wird außerdem noch verwendet als Bossierwachs zur Herstellung künstlicher Früchte, als Wachsmasse für Münzabdrücke, zur Herstellung von Matrizen, von Wachspapier, als Modellierwachs, als Bettwachs, Nähwachs, Schuhmacherwachs, als Bohnerwachs, zu Lacken und Polituren. Für diese Spezialitäten leisten jedoch die billigeren Wachssurrogate dasselbe.

Am bedeutendsten ist die Verwendung des Bienenwachses zu Kerzen; diese Fabrikation ist bereits im Zusammenhang mit der Stearinkerzenfabrikation im dritten Bande dieses Werkes behandelt worden.

Die Behandlung der Wachsabfälle.

Die Wachsabfälle sind die beim Umschmelzen des Wachses mit Dampf oder kochendem Wasser entstehende, wässrige Emulsion, die „Wachsseife“,

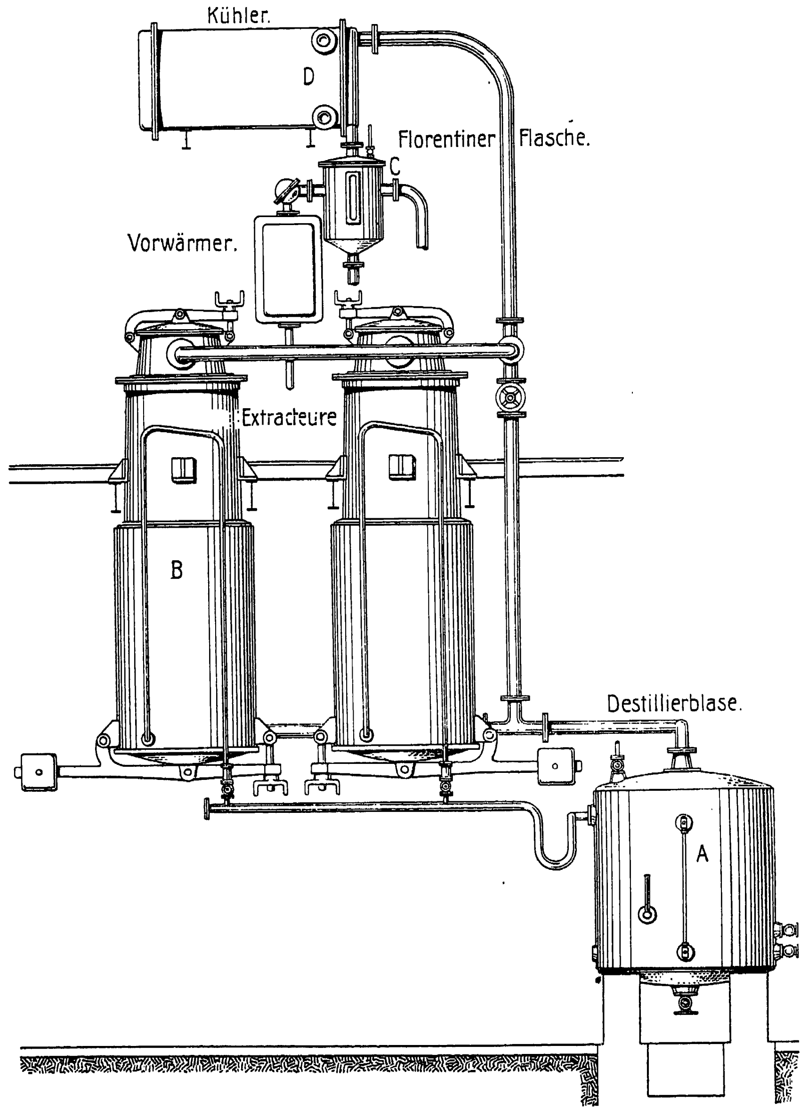


Abb. 132. Extraktionsapparat für Wachsrückstände (Aktien-Maschinenfabrik, Sangerhausen).

ferner das sogen. „Kotwachs“ aus übergespritztem oder sonst beschmutztem Wachs, Makulatur und endlich die Rückstände bei der Wachsgewinnung, hauptsächlich Bienenleichen („Rossen“) usw. mit einem großen Wachsgehalt.

Wachsseife. Im Kleinbetriebe wird am besten die Wachsseife möglichst klein zerbrochen und an der Luft getrocknet. Dann wird das zu Pulver zerfallende Material

mittels indirektem Dampf eingeschmolzen. Größere Fabriken müssen schneller arbeiten. Entweder läßt man die hochkant gestellten Wachsböden so gut wie möglich abtropfen und schmilzt dann unter Zusatz von Schwefel- oder Oxalsäure mit geschlossenem Dampf ein. Oder man schmilzt unter Zugabe von 50 % Wasser und 5 % Schwefelsäure mit offenem Dampf ein. In beiden Fällen muß man 24—36 Stunden klären lassen, wonach aber doch noch viel Wachsseife in der Mittelschicht bleibt, die man mit den nächsten Rationen verarbeitet oder wie Kotwachs auspreßt bezw. extrahiert.

Das unzweifelhaft beste Verfahren besteht im Einschmelzen der Wachsseife mit direktem Dampf und Trennen der Emulsion in einem auf etwa 70° erwärmten de Lavalschen Separator, d. h. einer solchen Zentrifuge, wie sie zur Entrahmung der Milch allgemein üblich ist. Durch dies Verfahren wird das Wachs am meisten geschont und man spart Zeit, Arbeit und Material.

Kotwachs wird entweder mit flüchtigen Lösungsmitteln in bekannter Weise extrahiert oder heiß ausgepreßt. Hierzu werden die Abfälle geschmolzen und mit einem indifferenten Material vermischt, das womöglich etwas Wasser binden kann. Am besten sind entfettete, weiße Putzwolle und unbrauchbar gewordene Dochte, die, wieder getrocknet, mehrfach benutzt werden können, bis sie schließlich (beim Pressen von Wachsseife, die Säure enthält) mürbe werden. Dann allerdings müssen auch sie zur Wiedergewinnung des etwa zu 40—60 % in ihnen enthaltenen Wachses extrahiert werden, wenn man sie nicht einfach unterm Kessel verfeuert (Sägespäne, die früher vielfach empfohlen wurden, müssen jedesmal extrahiert werden und geben außerdem Harze und Farbstoffe ab). Als Presse dient eine kleine hydraulische, heizbare Seiherpresse, die 20—50 kg faßt und etwa 600 Atmosphären Druck ausübt. Die Putzwolle dient als Filter und hält die festen Verunreinigungen zum größten Teil, sowie auch etwas Wasser und Wachs zurück. Das so gewonnene Kotwachs enthält noch sehr viel Staub und ist deshalb schwer zu bleichen.

Tabelle 94. Kennzahlen des Kotwachses (Berg[1]).

Kotwachs	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.	Verhältniszahl	J.-Z.	Buchner-Z.	Refraktom.-Z.	Schmp.
Ungebleicht	20,7	77,9	98,6	3,8	7,4	5,2	44,9	64,0°
Mit Permanganat	20,3	78,0	98,3	3,8	4,2	4,9	44,3	64,0°
Mit Chromsäure	24,2	79,8	104,0	3,3	5,8	5,8	44,0	64,5°

Extraktionswachs. Die beim Ausschmelzen der Bienenwaben verbleibenden Rückstände bestehen hauptsächlich aus Leichen von Bienen und Bienenlarven; diese „Rossen" werden wie Kotwachs ausgepreßt, häufiger jetzt vielfach mit Benzin extrahiert, meistens in besonders dafür eingerichteten Fabriken.

Das ausgepreßte Wachs ist dem gewöhnlichen Wachs gleich, wie auch aus den Analysen von Dlusski[2]) und Gabrilowitsch[3]) hervorgeht. Das extrahierte Rohwachs dagegen ist sehr unrein, es enthält das Körperfett der Bienen usw. und bildet dunkelbraune, klebrige, weiche Massen von unangenehmem Geruch, die beim Kauen an den Zähnen kleben, beim Zerschneiden aber die Messerklinge blank lassen. Hirschel[4]) teilt drei Analysen von solchem Rohwachs mit, bei dem besonders die hohe Säure- und Jodzahl auffällt.

Tabelle 95. Kennzahlen des Extraktionswachses.

	S.-Z.	E.-Z.	Verhältniszahl	V.-Z.	Buchnerzahl	J.-Z.	Schmp.
I	23,3	68,7	2,95	92,0	11,9	31,2	62,5°
II	25,8	68,7	2,66	94,5	12,9	37,3	62,5°
III	27,1	66,7	2,46	93,8	13,2	39,6	61,3°
IV[5])	23,42	70,4	3,01	94,73	12,14	22,41	—

1) Berg, Chem.-Ztg. 1902, **26**, 606. — 2) Dlusski, Farmazeft 1899, **7**, 1307. — 3) Gabrilowitsch, Seifens.-Ztg. 1909, **36**, 1131. — 4) W. Hirschel, Chem.-Ztg. 1904, **29**, 212. — 5) Ulzer, Chem. Rev. 1903, **10**, 277. Und diese Probe, erklärte Ulzer, sei mit einer Komposition gefälscht!

Tabelle 96.

	Spez. Gew. bei 15°	Harzprobe nach Donath	Harzprobe nach Storch-Morawski	Fehlingsche Probe	Kohlenwasserstoffe nach Buisine
I	0,953	schwach positiv	schwach positiv	milchige Trübung	—
II	0,954	"	"	"	—
III	0,957	"	"	"	—
IV	—	—	—	positiv	18,17 %

Derartiges Wachs muß sehr intensiv gebleicht werden, wodurch es natürlich sehr stark beeinflußt wird (s. oben S. 601). Insbesondere werden hierdurch die ungesättigten Säuren verbrannt und Schmelzpunkt und spez. Gew. erhöht. Hirschel hat auch einige solche gelblichweiße, harte und etwas spröde Extraktionswachse untersucht (vgl. Tabelle 97):

Tabelle 97. Kennzahlen des gebleichten Extraktionswachses.

	S.-Z.	E.-Z.	Verhältniszahl	V.-Z.	Buchnerzahl	Schmp.	Spez. Gew. bei 15°	Fehlingsche Probe
1	25,8	75,8	2,94	101,6	13,2	69,0°	0,971	positiv
2	22,1	69,4	3,14	91,5	10,1	71,2°	0,984	"
3	21,9	70,9	3,24	92,8	10,2	71,5°	0,970	"
4	24,7	75,5	3,06	100,2	11,1	71°—72°	0,972	"
5	24,3	77,5	3,19	101,8	11,2	72,5°	0,975	"
6[1]	30,0	74,0	2,5	104,0	—	—	—	—

Zur Herstellung von künstlichem Wachs[2]) sollen Paraffin, Harz, entscheintes Petroleum und Farbstoff in Alkoholen, Ölen, Terpentin oder Ketone der alifatischen Reihe in der Wärme oder kalt gelöst oder suspendiert werden. Statt der erwähnten Stoffe können Stearin, Harze und Peche im allgemeinen einerseits, Benzol oder Terpentinöl andererseits verwendet werden.

Als besonders für die Lederfabrikation geeignete, künstliche Wachse werden folgende vier Kompositionen empfohlen[3]):

Tabelle 98.

	I	II	III	IV
Paraffin	425	35	35	55
Kolophonium	545	10	—	—
Petroläther	30	—	—	—
Japanwachs	—	25	25	25
Karnauba	—	15	20	15
Helles Pech	—	—	20	—
Talg	—	5	5	5
Cadmiumgelb	0,5	—	—	—
Cerasinfarbe	—	30	—	—

151. Propolis.

(Stopfwachs, Vorwachs, Bienenharz.)

Das Stopfwachs, womit die Bienen den Stock dichten und getötete Eindringlinge, wie Schnecken, Frösche usw., zudecken, besteht aus Bienenwachs

1) Durchschnitt von einer größeren Partie, nach Geschäftsbericht von G. u. R. Fritz, Wien; Pharm. Centralh. 1905, **46**, 277. — 2) Engl. Pat. Nr. 10324 vom 6. Mai 1903, s. a. Amer. Pat. Nr. 735538 vom 4. Aug. 1903. — 3) Le Cuir, 1918, **4**, 195; Ledertechn. Rundsch. 1918, **10**, 80.

und mechanischen Verunreinigungen mit viel Harz und Aromatika; das Harz sammeln die Bienen von den Zweigen und Blättern der Erlen, von den Knospen der Roßkastanien und Pappelarten, der Akazien, Seidenpflanzen, Männertreu, Birken, Eschen, Ulmen, Mandel- und Distelblüten, Brombeeren, Leinkräutern, Riesenbalsaminen usw. Auch wurde schon oft bemerkt, daß die Bienen die Gummiarten der Steinobstbäume, harzige Abfälle an Sägemehl und Hölzern in Waldungen und Sägemühlen, ja sogar das Pech an Bierfässern usw. nicht verschmähen. Bei dieser Mannigfaltigkeit darf es nicht wundernehmen, wenn die Zusammensetzung des Vorwachses große Unterschiede aufweist.

Tabelle 99. Zusammensetzung von Propolis.

	Nach Vauquelin[1]) Proz.	Nach Greshoff u. Sack[3]) Proz.	Nach K. Dieterich[4]) Proz.	Nach P. Bohrisch[5]) Proz.	Nach Heiduschka u. Vogel[6]) Proz.
Propolisharz	57	84	54,7	43,6	70,7
Propolisbalsam (Aromatika)	—	—	9,9	8,7	5,8
Bienenwachs	14	12	16,1	27,9	14,8
Alkoholunlösliches, Verunreinigungen . . .	14	4	12,9	12,9	5,3
Gallussäure	15,0[2])	—	—	—	—
Gummi	—	—	Spuren	—	—
Bei 100°—102° flüchtige Bestandteile (Wasser, Terpene usw.) .	—	—	6,0	6,9	4,2
Asche	—	—	1,9	1,7	—

Die verschiedenen Autoren geben auch schon das Äußere ihres Materials verschieden an. Greshoff und Sack als eine schmutzig graubraune, körnige, ungleichmäßige Masse, im Geruch an Benzoë und Storax erinnernd; Husemann[7]) findet es dunkelgelblich oder bräunlich, in Alkohol löslich und von schwachem aromatischen Geruch. Dieterichs Vorwachs war grünlichbraun und zeigte starken aromatischen Geruch. Die Bohrichsche Probe endlich war dunkelbraun, mit gelben Fasern durchsetzt, nicht spröde, knetbar und roch stark nach Pappelknospen und Storax. Die letzte endlich, aus der Mainzer Gegend, bildete rotbraune, knetbare Körner und Stückchen. Dieterich versuchte, die riechenden Bestandteile durch Wasserdampfdestillation zu isolieren, erhielt jedoch nur Spuren eines Öles, das ähnlich dem Terpentinöl roch, und eine ganz geringe Spur Vanillin.

Das von Dieterich isolierte Harz war braun, lackartig und roch noch aromatisch. Vor der Abscheidung des Balsams zeigte es die Verseifungszahl 183,39 und gab die Storch-Morawskische Harzreaktion. Nach Bohrisch ist das Propolisharz braunschwarz, klebrig, weich, unter kaltem Wasser knetbar. Es schmilzt bei 67° und besitzt einen sehr aromatischen Geruch. Die Säurezahl betrug 114; eine genaue Bestimmung der Verseifungszahl war infolge der dunklen Farbe nicht möglich. Ähnlich beschreiben auch Greshoff und Sack das Harz, das nach ihnen in rohem Zustande bei 65° schmolz und die Säurezahl 140 besaß, nach dem Reinigen aber bei 66° schmolz und nun die Säurezahl 105 zeigte; ihr gereinigtes Produkt hatte die Durchschnittszusammensetzung $C_{26}H_{26}O_8$. Weder diesen Verfassern noch Bohrisch gelang es, Cinnameïn aus dem Harz zu isolieren, dagegen wird von beiden Seiten die schöne Storch-Morawskische Reaktion des Harzes hervorgehoben.

1) Vauquelin in van Trift, Scheikundig Woordenboek, 1865. — 2) Untersucht von Cadet. — 3) Greshoff u. Sack, Pharm. Weekblad 1902, H. 47; Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1903, **22**, 139; Chem. Centralbl. 1903, **73**, II, 124. — 4) K. Dieterich, Chem.-Ztg. 1907, **31**, 988, ebenda 1910, **34**, 1006; 1911, **35**, 1104. — 5) P. Bohrisch, Pharm. Centralh. 1907, **48**, Heft 45. — 6) Heiduschka u. Vogel, ebenda 1912, **53**, 1087. — 7) Husemann, Realenzyklop. d. ges. Pharm. **8**, 365.

Der Propolisbalsam (der in Äther und Alkohol lösliche Teil des Vorwachses), den Dieterich abschied, war hellbraun, firnisartig und von blumenartigem Geruch, hatte Verseifungszahl 32 und enthielt keine Zimtsäureester. Bohrisch erhielt durch Petroläther und Alkohol einen goldgelben, klaren Sirup von bitterem Geschmack und stark aromatischem Geruch, dessen alkoholische Lösungen noch n starker Verdünnung die goldgelbe Farbe zeigten. Die Säurezahl betrug 74,86, die Verseifungszahl 165,1.

Das von Bohrisch isolierte Rohwachs enthielt noch etwas Harzsäuren, wovon es durch Umlösen in 70 %igem Alkohol befreit werden konnte. Die Eigenschaften waren:

Tabelle 100. Wachs aus Propolis.

	Farbe	Konsistenz	Geruch	Schmp.	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.
Nach Bohrisch:							
Für Rohwachs . .	dunkelgelb	etwas weich und klebrig	aromatisch	62,5°	28,4	68,8	97,2
Für Reinwachs . .	dunkelgelb	wachsartig	wachsartig	—	18,4	72,8	91,2
Nach Heiduschka u. Vogel:							
Für Rohwachs . .	—	—	—	61,0°	29,0	68,6	97,6
Für Reinwachs . .	—	—	—	—	18,5	73,6	92,1

Für das Harz fanden:

	Schmp.	S.-Z.
Dieterich	90°—106°	116—120
Heiduschka u. Vogel, feucht . .	67°	120
getrocknet	90°	

Für Balsam geben die letzteren an: S.-Z. 112; V.-Z. 173,8.

Ausführliche Angaben über die Gewinnung und Zusammensetzung des Vorwachses machte Dieterich[1]). Bei einem Preis von 10 M. pro Kilogramm ist die Ware natürlich sehr häufig gefälscht, gewöhnlich mit Bienenwachs; in selbstgesammelten Proben wurde nur bis 45 %, in Handelsware bis über 60 % Wachs gefunden. Aber auch grobe mechanische Beschwerungen mit Nägeln usw. sind nicht selten. Eine gute Ware sollte nicht über 2 % Asche, 5—6 % Wasserlösliches und 14—15 % in Alkohol und Petroläther Unlösliches enthalten.

Das Vorwachs genoß im Altertum hohes Ansehen als gutes Arzneimittel. So schreibt Plinius in seiner Historia naturalis: „es zieht Stacheln und was sonst noch im Körper sitzt, aus, vermindert Nervenschmerzen und heilt Schwären, an deren Heilung man schon verzweifelte." Es gilt heute noch als volkstümliches Mittel gegen Gicht und Rheumatismus und besitzt wohl durch seinen Gehalt an Aromatika auch antiseptische Eigenschaften. Im modernen Arzneischatz befinden sich auch zwei daraus hergestellte Mittel: Propolisin Spiegel, eine dünne, stechend riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack, die nach Angabe des Fabrikanten durch Trockendestillation von Vorwachs dargestellt sein soll und als Desinfiziens und Antiseptikum benutzt wird, sowie das von einem Arzte in Bernstadt in Sachsen für dieselben Zwecke empfohlene Propól, eine Mischung von Propolisin und Vasogen. Dagegen ist das Propolis Hitchcock nur ein Pappelknospenextrakt.

1) Siehe auch Bohrisch, l. c.

152. Wachsöl.

In einigen Gegenden ist ein obsoletes Wachspräparat, das Wachsöl, *Oleum cerae*, immer noch als äußerliches Heilmittel beliebt. Es wird heute nur noch durch Destillation von Bienenwachs mit Ätzkalk gewonnen, und besteht nach Ekekrantz und Lundström[1]) hauptsächlich aus flüssigen und festen, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, darunter Nonocosan $C_{39}H_{60}$. Die genannten Verfasser untersuchten 5 Proben: ein selbsthergestelltes, aus eiserner Retorte einmal destilliertes, flüssiges Öl (I), ein zweimal (II) und ein dreimal (III) ebenso destilliertes Öl (das letztere erstarrte bei längerem Stehen zu einer von Blättchen durchsetzten, graugelben Masse, Schmp. 34,5°), weiter ein durch zweimalige Destillation aus Glasretorte hergestelltes, braungelbes Öl (IV), sowie eine aus einer Apotheke bezogene, dem IV ähnliche Probe V.

Tabelle 101. Kennzahlen des Wachsöles.

	Spez. Gew.	S.-Z.	J.-Z.	Wasserdampfdestillation gab		
				Flüchtiges	Rückstand	
				Proz.	flüssig Proz.	fest Proz.
I	—	—	61,5	—	—	—
II	—	—	64,9	—	—	—
III	$D^{34,5}$: 0,792	8,7	68,3	46,8	34,6	18,6
IV	D^{20} : 0,792	8,7	84,3	52,9	43,1	4,0
V	D^{20} : 0,790	9,7	86,6	52,4	39,2	8,4

Drei weitere Handelsproben bestanden dagegen aus groben Fälschungen, wahrscheinlich Lösungen von Wachsbutter in Benzin.

Die Verfasser stellen als Norm für eine gute Handelsware auf: D^{20} = 0,790—0,792, Säurezahl 8—12 und Jodzahl 80—90.

153. Wachs der Hummeln.

Die Hummeln benutzen das Wachs nur im Gemisch mit Pollen usw. zum Nesterbau; nach Sundwik[2]) enthalten 130 g Wachszellenmasse nur etwa 30 g Wachs. Das Wachs ist in Äther und Chloroform löslich, braungelb, von angenehm honigartigem Geruch und klebrig-wachsartiger Konsistenz. Es schmilzt bei 35°—40°, läßt sich leicht bleichen und nimmt dann wie Bienenwachs einen ranzigen Geruch an. Nach Ahrens und Hett[3]) sind die Kennzahlen deutschen Hummelwachses:

Spez. Gew. $\frac{15}{15}$	0,793	Ester-Z.	40,5
Säure-Z.	7,8	Säure-Z. : Ester-Z.	1 : 5,2
V.-Z.	48,3	Gehalt an Kohlenwasserstoffen	25,1 %.

Sundwik (l. c.) hat das Rohwachs mit schwacher Kalilauge behandelt und den Rückstand wiederholt aus siedendem Alkohol umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt des Wachses allmählich auf 69°—70° stieg, um endlich bei 74°—75° konstant zu werden. Während die bei 69°—70° schmelzende Masse

1) Ekekrantz u. Lundström, Arch. d. Pharm. 1910, **248**, 500. — 2) Sundwik, Ztschr. f. physiol. Chem. 1898, **26**, 116; 1907, **53**, 365; 1911, **72**, 455. — 3) Ahrens u. Hett, Ztschr. f. ang. Chem. 1900, **13**, 153.

noch klebriger Konsistenz war, zeigte das reine, bei 74°—75° schmelzende Produkt diese Eigenschaft nicht mehr, schied sich vielmehr aus dem erkaltenden Alkohol in langen, außerordentlich feinen, wolligen und biegsamen Nadeln ab, die die ganze Flüssigkeit zum Erstarren brachten. Der reine Wachskörper ist auch in der Kälte mehr oder weniger leicht löslich in den gewöhnlichen Fettlösungsmitteln und enthält einen Ester des Hummelalkohols $C_{33}H_{68}O$ (isomer dem Alkohol aus Psyllawachs S. 623) mit einer hochmolekularen Säure. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 220°—260° wurde eine geringe Menge Säure $C_{33}H_{66}O_2$, Schmp. etwa 78°, erhalten. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 320° ging ein Körper $(C_{33}H_{67})_2O$ oder $(C_{33}H_{65})_2O$, Schmp. 56°—56,5°, über, der mit Wasserdampf flüchtig war und bei 310°—314° fast unzersetzt destillierte.

Nach Ellgass[1]) soll das Hummelwachs in fast allen Wachslieferungen aus allen Teilen der heißen Zone teils als kleinere Stücke, teils in Bienenwachs eingeschmolzen eine sehr häufige Beimischung sein.

Das von Berg seinerzeit als Hummelwachs bezeichnete Produkt hat sich als das Wachs einer Melipone herausgestellt (s. unten)!

154. Wachse der Meliponinen.

Die europäischen stachellosen Bienen schwitzen nach Müller[2]) ebenfalls ein Wachs aus, das dem Hummelwachs ähnlich sein soll. Von hierher gehörenden Wachsarten sind nur drei etwas näher untersucht worden.

Die ältesten Nachrichten besitzen wir über das Andaquieswachs, das nach Lewy[3]) von einer *Melipona* (portug. „aveja") stammen soll. Diese lebt in den Wäldern am Orinoco, dem Amazonenflusse, auf den Ostkordilleren und in Neugranada, wo sie kleine Stöcke („ruches") baut, die nur je 100 bis 250 g Wachs liefern. Das Wachs ist hellbräunlich, schmilzt bei 77° und besitzt die Dichte 0,917 (?) bei 0°, entsprechend $D_{15}^{15} = 0{,}896$. Durch sehr häufig wiederholtes Umlösen aus Alkohol konnte Lewy es in drei Teile zerlegen: einen in siedendem Alkohol unlöslichen, der die Hälfte des Wachses ausmachte und bei 72° schmolz, weiter einen in siedendem Alkohol löslichen, beim Abkühlen auskristallisierenden Anteil (45 %), der bei 82° schmolz, und schließlich einen auch in kaltem Alkohol leicht löslichen Anteil (5 %) von schmieriger Konsistenz.

Gadamer und Hinderer[4]) haben das Wachs der wilden, stachellosen Haarbiene von der deutschen Stadt Blumenau in Südbrasilien näher untersucht. Das Wachs war von brauner Farbe und klebrig-wachsartiger Konsistenz und besaß im Gegensatz zu den von Berg untersuchten, muffig riechenden Wachsen einen eigenartig süßlichen, angenehmen Geruch. Es enthielt u. a. 28 % Melissylalkohol, 13 % eines doppelt ungesättigten Alkohols $C_nH_{2n-1}O$ ($n = 26$—30), 10 % eines Glykols $C_{30}H_{62}O_2$, 7 % Cerylalkohol, 3 % eines Kohlenwasserstoffs C_nH_{2n+2}. An Säuren kommen dem Mengenverhältnisse nach im Wachse vor: eine der Rizinolsäure ähnliche Oxysäure $C_{20}H_{38}O_3$, $[\alpha]_D = -37{,}5°$, höhere Fettsäuren, eine Harzsäure und flüchtige Fettsäuren, darunter wahrscheinlich Essigsäure und Isobuttersäure oder Methyläthylessigsäure. Die Wachs-

1) Ellgass, Ztschr. f. öffentl. Chem. 1914, **20**, 315. — 2) Müller, in v. Buttel-Reepen, Beiträge usw. S. 112. — 3) Lewy, Dinglers p. J. 1845, S. 36. — 4) Gadamer u. Hinderer, Arch. d. Pharm. 1917, **255** 425.

alkohole sind zum Teil in freiem Zustande vorhanden. Die Kennzahlen des Wachses waren: Schmp. 66°, $[\alpha]_D = 0{,}9898$, Säurezahl 26,5, Esterzahl in gewöhnlicher Weise: 57,3—59,3, nach Berg-Bohrisch 59,3—62,1, Buchner-Zahl 5,5.

Nach Fischer[1]) sollen die Trigonen besonders auf Trinidad Gummi von *Castilloa elastica* und Harzgummi von *Carcinias* mit einsammeln, was vielleicht zu der stark wechselnden Zusammensetzung mit beitragen kann.

Hierher gehört auch das Dammar- oder Kotawachs, das von kleinen, stachellosen, zur Gattung *Melipona* oder *Trigona* gehörenden Bienen produziert wird. Das Wachs, das aus Indien stammt, ist dunkelgefärbt und zähe. Hooper[2]) gibt hierfür folgende Kennzahlen an:

Tabelle 102. Kennzahlen der Meliponinenwachse.

Analytiker	Wachssorte	Schmp.	Refraktion bei 40°	S.-Z.	E.-Z.	Verhältniszahl	V.-Z.	Buchner-zahl	J.-Z.
Hooper . .	Dammar- oder Kotawachs[3])	70,5°	—	20,8	89,6	4,3	110,4	—	42,2
Mittel (8 Proben) . . .		—	—	—	—	—	—	—	42,2
Maximum . .		76°	—	22,9	128,3	—	150,0	—	49,6
Minimum . .		66°	—	16,1	55,2	—	73,7	—	30,2
Berg . . .	Südamerikan. „Hummelwachs"	62° (62° bis 63°)	51 (49,5 bis 51,6)	19,2 (18,4 bis 19,4)	76,6 (73,1 bis 76,7)	3,93 (3,91 bis 4,0)	95,5 (92,1 bis 95,9)	6 (4,9 bis 9,2)	15,8 (15,8 bis 16,1)

Wahrscheinlich ist auch das von Berg[4]) analysierte sog. „südamerikanische Hummelwachs" ein von Meliponen stammendes Produkt. Es war dunkel bis schwarzbraun, von stark klebriger Wachskonsistenz und unangenehm muffigem Geruch. Bei der gewöhnlichen Wachsanalyse von 19 Proben wurden die in obenstehender Tabelle angegebenen Resultate erhalten. Auch durch Anwendung der schärfsten Bleiche mit Chromsäuregemisch war es nicht möglich, die Farbe weiter als bis zum stark bräunlich-gelben Weiß zu zerstören. Eigentümlicherweise überstand der unangenehme Geruch diesen gewaltigen Oxydationsprozeß fast ohne jede Veränderung, der das fast schmierige Wachs in ein hartes, grobkristallinisches Produkt verwandelte.

Da, wie schon oben gesagt, die Meliponen usw. das Wachs nicht rein verarbeiten, so enthält es stets Spuren von Harzen und außerdem oft sehr große Mengen von Pollen. Vom Harz könnte es durch Behandeln mit verdünnter, heißer Sodalauge befreit werden. Nach Hooper (l. c.) sollen bisweilen diese indischen Wachsarten hauptsächlich über Singapore exportiert werden und sind häufig mit Fetten verfälscht.

155. Wachs aus Mücken.

W. Normann[5]) hat aus zufällig gefangenen Mücken (etwa 12 g), fast ausschließlich der Gattung Chironomus zugehörigen Arten, mittels Benzol-

1) Fischer, Ztschr. f. öffentl. Chem. 1914, **20**, 315. — 2) Hooper, Pharm. Journ. 1904, S. 505; Pharm. Centrh. 1904, **45**, 939. — 3) Von *Trigona sp.* — 4) Berg, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 755, 756. — 5) Normann, Chem. Rev. 1913, **20**, 187.

extraktion etwa 1 g halbfestes, unangenehm riechendes Fett gewonnen. Bei der Verseifung wurden 10,2 % feste, wachsartige, unverseifbare Anteile erhalten.

156. Wachse der Coccusarten.

Manche Arten Schildläuse, die in unserem Klima nur dem Gärtner und dem Blumenfreund als Schädlinge bekannt und verhaßt sind, liefern in heißeren Zonen Produkte, die für die Technik von größtem Gewicht sind; z. B. die Cochenille, Gummilack und Schellack. Alle sondern auch Wachs ab, aber es sind nur das chinesische Insektenwachs und neuerdings das Schellackwachs, die technische Bedeutung gewonnen haben.

Ob das Wachs ein Produkt der Schildlaus oder des von ihr bewohnten und stets irritierten, pflanzlichen Substrats ist, war um so schwerer zu entscheiden, als darin Harze und Wachse zusammen vorkommen. Nun hat aber Stillmann[1]) darauf hingewiesen, daß die Kombination von alkohollöslichem Harz, Wachs und glutenartigen Substanzen nur tierischen Ursprungs sein kann, und da Tschirch[2]) auch noch betont, daß diese Harze sich, besonders durch ihren Gehalt an alifatischen Körpern, in vielem von den sonstigen Pflanzenharzen unterscheiden, sowie daß die fraglichen Pflanzensubstrate gar keine Harzgänge oder sonstige Harzbehälter aufweisen, muß man wohl annehmen, daß das Ganze ein tierisches Produkt ist.

Über die wachsproduzierenden Organe der Schildläuse ist bislang nichts bekannt geworden.

157. Chinesisches Insektenwachs.

(Chinesisches Wachs, Chinesisches Baumwachs, Cire d'arbre, Chinese vegetable wax, Vegetable spermaceti, La-tschu, Peh-la, Chung-peh-la).

Dieses Wachs stammt von *Coccus ceriferus* Fabr. (*Coccus Pela* Westw., *Ericerus Pela*).

Das Insekt, das seit 700 Jahren in China bekannt ist[3]), lebt im Tale Chien-Ch'ang in China[4]) auf einem hohen, immergrünen Baum (*Ligustrum lucidum*, nach anderen Autoren auf einer Salixart). Dieser trägt auf den jungen Ästen unzählige, braune, erbsengroße Auswüchse, von denen jeder eine Menge kleiner, brauner Schildläuse von Mehlkorngröße beherbergt[5]). Hier produzieren die Insekten jedoch kein Wachs, dazu ist ihre Überführung auf ein anderes Nährsubstrat notwendig. Dieses ist eine Esche (*Fraxinus chinensis*), die nur in dem 200 engl. Meilen entfernten Distrikte Chia-Ting-Fu (nach Hockmann und Richthofen Onim) nahe der Westkante des roten Beckens in Sz'chwan gedeiht. Dahin werden die Auswüchse mit den darin befindlichen Tierchen, in Papier zu Paketen von etwa 400 g Gewicht verpackt, durch Träger geschafft, von denen jeder etwa 60 Pakete zu befördern vermag. In guten Jahren kostet das englische Pfund dieser Auswüchse etwa 2,50 M., in schlechten Jahren wird das Doppelte dafür bezahlt. Nach der Ankunft in Chia-Ting-Fu werden die Auswüchse in kleinen Säckchen aus Palmblättern an die jungen Äste der gleich unseren Weiden gekappten „Zwergeschen" aufgehängt, auf denen sich die Insekten sofort ansiedeln. Sogleich beginnen sie sich mit Wachs zu überziehen, das nach etwa 100 Tagen bis zu 1/4 Zoll dicke, weiße

1) Stillmann, Arch. d. Pharm. 1881, **218**, 210. — 2) Tschirch, Die Harze und Harzbehälter, 2. Aufl., S. 813. — 3) Oil and Colour. Journ. 1905, **28**, 687; Chem.-Ztg. 1905, **29**, Rep. 313. — 4) Chem. Rev. 1897, S. 290; Pharm. Centrh. 1897, **38**, 792. — 5) Hosie, Industrieblätter 1891 und Seifenfabrikant 1891, **11**, 349 nach Globus; s. auch P. Hackmann, An den Grenzen von China und Tibet, Halle 1905 und Richthofen, Reisen in China, sowie Sasaki in Seifens.-Ztg. 1908, **35**, 1049.

Krusten bildet. Jetzt wird das Wachs geerntet; als beste Sorte gilt das mit der Hand abstreichbare, das nach Umschmelzen aus kochendem Wasser blendendweiße Kuchen liefert. Durch Abschneiden und Auskochen der Äste wird noch eine geringer bewertete Qualität von bräunlichweißer Farbe gewonnen. Da bei der Ernte die Insekten getötet werden, müssen sie alljährlich wieder aus Chien-Ch'ang eingeführt werden.

Das im Handel befindliche, chinesische Wachs stellt dicke, runde Kuchen dar. Es ist ziemlich hart, kristallinisch und durchscheinend, weiß bis blaßgelb, $D^{15} = 0{,}970$. Es schmilzt bei 80°—83°; gewöhnlich 81°. Es ist säurefrei, hat die Verseifungszahl 63 (nach Herbig[1]) 78). Es ist sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich dagegen in Benzol, und schwer verseifbar.

Eingehend untersucht wurde das chinesische Insektenwachs von Henriques (l. c.). Danach enthält es neben Estern von unbekannten, ungesättigten Alkoholen als Hauptbestandteil Cerotinsäurecerylester, der durch Kristallisation aus Benzin (Kp. 115°—135°) schon nach der vierten Kristallisation rein (Schmp. 81,5°) erhalten wurde. Während Brodie[2]) für seinen aus Bienenwachs isolierten Ester die Zusammensetzung $C_{27}H_{53}O_2 \cdot C_{27}H_{55}$ annahm, hatte Marie[3]) für den Ester aus dem chinesischen Insektenwachs $C_{25}H_{49}O_2 \cdot C_{25}H_{51}$ gefunden; Henriques stellte die Zusammensetzung in unzweideutiger Weise zu $C_{26}H_{51}O_2 \cdot C_{26}H_{53}$ fest.

Das Wachs bildet in China und Japan einen wichtigen Handelsartikel. Es wird teils allein zu Kerzen benutzt, teils umgibt man Kerzen aus dem weichen Stillingiatalg mit einem „Ausguß" von Insektenwachs. Weiter wird es zum Polieren von Leder und Tonwaren sowie innerlich und äußerlich zu Arzneien angewandt. Im Jahre 1884 betrug die Ausfuhr von den Yang-tse-Häfen nach Shanghai 454 t im Werte von 454000 Dollars, geht aber seit der Einführung des Petroleums in China mehr und mehr zurück. Früher kam auch viel über London in runden Kuchen von 30 cm Durchmesser und 8 cm Stärke auf den europäischen Markt, gehört aber seit der Aufnahme des Ceresins in der Technik zu den Seltenheiten. Die deutschen Großdrogisten führen es bisweilen zu etwa 3 M. pro kg in ihren Preislisten; es hat aber für die Technik keinen Wert mehr.

158. Ibotawachs.

Dem chinesischen soll das Ibotawachs sehr ähnlich sein; es wird ebenfalls von einer Coccusart auf dem amerikanischen *Ligustrum Ibota* produziert[4]).

159. Cochenillewachs.

Die Cochenilledroge besteht bekanntlich aus dem getrockneten Weibchen der Cochenille- oder Nopal-Schildlaus, *Coccus cacti L.*, die auf mehreren Cacteen, vorzüglich Cochenille- oder Nopal-Cactus, sowie *Cactus Opuntia* lebt. Diese Schildlaus wird wegen des von ihr produzierten Farbstoffs in Mexiko, Zentralamerika, Algier, Südafrika usw. besonders gezüchtet. Liebermann[5]) extrahierte die gepulverte Cochenille mit Äther, befreite den Extrakt durch Umkristallisieren von Fett und gewann so 0,5—4,2 % Wachs.

Das einige Male aus Benzol oder noch besser Eisessig umkristallisierte Wachs bildet äußerst dünne Blättchen, die sich in atlasglänzender Schicht zusammenlagern, bei 101° erweichen und bei 106° schmelzen.

---

1) Herbig, Dinglers p. J. 1896, Bd. **301**; vgl. auch Henriques, Ber. 1897, **30**, 1415. — 2) Brodie, Ann. Bd. **67**, S. 199. — 3) Marie, Ann. Chim. et Phys. **29**, VII, S. 145. — 4) Amer. Drugist 1892, **21**, 97. — 5) Liebermann, Ber. 1885, **18**, 1975.

Das Coccerin ist in allen kalten Lösungsmitteln sehr schwer bzw. gar nicht löslich, Alkohol löst auch beim Kochen nur wenig; dagegen löst siedendes Benzol oder heißer Eisessig das Wachs ziemlich leicht. Zur Verseifung war fünf- bis achtstündiges Erhitzen mit der siebenfachen Menge konzentrierter, alkoholischer Kalilauge nötig; Glyzeride sind nicht vorhanden; die Substanz soll einheitlich sein, was sehr zweifelhaft ist, und aus einem neutralen Ester der Coccerylsäure, $C_{31}H_{62}O_3$, Schmp. 92°—93°, mit dem Coccerylalkohol, $C_{30}H_{60}(OH)_2$, einem schneeweißen, kristallinischen Pulver vom Schmp. 101°—104°, bestehen.

Das Cochenillefett, das durch Ausziehen der Droge mit Äther leicht rein gewonnen wird, ist von Reimann[1]) untersucht worden.

160. Wachs der Feigencochenille.

Auch auf der europäischen Feige lebt in Italien eine wachsproduzierende Schildlaus: *Coccus cariae* Fabr. (*Columnea testudiformis* T. Tozz.). Von Targioni und Sestini[2]) aus den Schildläusen bei hoher Temperatur ausgepreßtes Fett, Ausbeute 58—60 %, schmolz nach der Filtration bei 57°. Nach Auskochen mit Weingeist blieben 44—45 % zurück, die bei 62°—63° schmolzen und dem Bienenwachs ähnelten. In dem Weingeist war ein „Ceroleïn" in geringer Menge vorhanden.

Durch Extraktion der Insekten mit Äther wurde (65 %) Wachs gewonnen, das dann aber offenbar Fett enthielt, denn es schmolz schon bei 51°—52°. Es wurde 12,7 % freie „Cerotinsäure", 35,2 % Ester („Myricin"), 51,3 % „Ceroleïn" und geringe Mengen Butter- und Baldriansäure nachgewiesen.

161. Gummilackwachs.

Der weiße Gummilack (Litin-bistic) von Madagaskar ist schon seit Mitte 1600 bekannt. Er wird nach Rodais[3]) auf einer Lauracee oder Perseacee durch eine Kokkenart (*Guascardia madagascariensis* T. Tozz.) erzeugt und bildet an der Pflanze eigroße Massen[4]). Berg fand in der Handelsware unversehrte rundliche, haselnuß- bis eigroße Klumpen, die außen graugelb, innen opak weiß, schließlich durchsichtig farblos waren und nur 2—5 mm dicke Wandungen besaßen. Im Innern war die Wand noch von dicht aneinandergedrängten Puppenhüllen besetzt, die jede mit einem Stiel in der Wand verankert waren. Die Knollen haben offenbar an kurzen Zweigen angeklebt gesessen. Der Lack besteht im Gegensatz zum Schellack (s. unten) vorwiegend aus Wachs, nur 57 % sind in kaltem Alkohol löslich. Nach Berg gibt das Alkohollösliche die gewöhnlichen Cholesterinreaktionen, es bildet nach dem Schmelzen und Filtrieren eine durchsichtige, hellgelbbraune, sehr harte aber leicht erweichende und dann klebende Harzmasse.

de Cordernay[5]) berichtet über einen rosa Gummilack von Madagaskar, der von *Guascardia Perrieri* T. Tozz. produziert wird. Auch dieser Gummilack enthält nur etwa 50 % in kaltem Alkohol lösliches Harz, der Rest besteht aus einem Wachs und einer benzinlöslichen Substanz.

---

1) Reimann, Monatsschr. f. Chem. 1885, **6**, 897. — 2) Sestini, Bull. Soc. chim. Paris 1867, S. 614; Jahrb. d. Pharm. 1867, S. 482. — 3) Wiesner, Rohstoffe. Ausführliches bei Grandidin, Hist. de Madagascar, Paris 1897, **20**, II, 209. — 4) Gascard, Contribution à l'étude des Gommes laques des Indes et de Madagascar, Paris 1893; R. Newstead, On the gum-lac insect of Madagascar, Liverpool Univ. Inst. of Commerc. Research in the Tropics, Quarterly Journ. 1908, **3**, Heft 6, S. 3. — 5) de Cordernay, Le Caoutchouc et la Gutta Percha 1906, **3**, 545; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 297.

162. Schellackwachs.

(Stocklackwachs.)

Der Stocklack wird ebenfalls von einer Coccusart, der Lackschildlaus (*Coccus Lacca* Kerr) erzeugt, die sich von den meisten anderen Arten dadurch unterscheidet, daß sie nicht nur auf einer Menge zum Teil sehr verschiedener Baumarten leben kann, sondern auch noch befähigt ist, auf allen diesen ein sich stets ziemlich gleichbleibendes Harzwachs abzuscheiden. Als solche Wirtspflanzen werden in der Literatur genannt[1]): *Ficus religiosa* L., *Ficus indica* L., *Ficus bengalensis*, *Ficus laccifera* und andere *Ficus*arten, *Urostigma rubescens*, *Croton lacciferus* L. (*Aleurites laccifera* Willd.), *Butea frondosa* Roxb., *Acacia Greggii* Gray, *Zizyphus Jujuba* Lam., *Anona squamosa* sowie Weidenarten. Die besten Lacksorten sollen von den Zweigen der *Schleichera tujuga* Willd. (*Sapindaceae*) stammen[2]).

Herkunft.

„An den Zweigenden und Blattstielen dieser Bäume sammeln sich im Januar die trägen, ungeflügelten Weibchen, und zwar oft in so großer Menge, daß die Zweige rot bestäubt erscheinen. Sofort nach der Paarung bohren sie ihren langen Rüssel tief in den Zweig ein, verlieren die Bewegung gänzlich, schwellen an, indem sie soviel Nahrung als möglich in ihren Körper aufsaugen, werden von einer harzigen Masse umhüllt und sterben schließlich ab. Das Harz läuft auch über die älteren Sprossen herab und erhärtet besonders dort in reichlicher Menge. Im März ist der Harzfluß beendet und das Harz starr geworden"[3]). Die Ernte wird jedoch schon früher, Ende Februar, vorgenommen.

Die abgebrochenen, jungen Zweige mit dem daran sitzenden Wachsharz bilden den sog. Stocklack, der in Ostindien, besonders in Assam, Pegu, Bengalen, an der Malabarküste und in den Gangesländern, aber auch auf den Molukken, in Siam, Annam und auf Sumatra gesammelt wird. Die besten Sorten sind die aus Bengalen und Irawaddy und kommen hauptsächlich über Kalkutta in den Handel. Aus dem Stocklack wird der Körnerlack durch Abschaben der Zweige gewonnen, und gibt nach Zusammenschmelzen den Blocklack. Durch Auskochen mit schwachen Holzaschelaugen, Seihen und Ausgießen auf Bananenblätter oder Kupferplatten wird der Schellack (lacca in tabulis) hergestellt, der auch häufig einem Bleichprozeß unterworfen wird (gebleichter Schellack!).

All diese Produkte bestehen aus Harz mit etwas Wachs, Pflanzenleim, Farbstoff (im Stock- und Körnerlack) und größeren oder geringeren Mengen organisierter Verunreinigungen. Die ältesten Untersuchungen stammen von Funk, John und Hatchett.

Funk[4]) zerlegte den Stocklack in 65,7 % Harz, 28,3 % Lackstoff und 6 % Farbstoff.

John[5]) fand im Körnerlack 66,65 % Harz, 16,70 % Lackstoff, 3,75 % Farbstoff, 3,92 % Bitterstoff (Extrakt), 0,62 % Stocklacksäure (Laccinssäure), 2,08 % Insektenhäute, mit Farbstoff, 1,67 % wachsartiges Fett, 1,04 % Salze, 0,62 % Erde und 3,96 % Verlust.

Büchner[6]) zeigte dann, daß der „Lackstoff" nur ein Gemenge von Wachs und Harz ist.

Hatchett[7]) fand bei seinen Untersuchungen:

---

1) Tschirch, Die Harze und Harzbehälter, 2. Aufl., S. 812. — 2) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, rechnet das Schellackwachs zu Unrecht zu den Pflanzenwachsen. Die chem. Zusammensetzung allein zeigt schon, daß hier ein tierisches Produkt vorliegt; s. auch S. 442. — 3) Tschirch, l. c. — 4) Funk, in Buchners Repert. d. Pharm. 1819, **5**, 338; Gmelin, Hdb. d. org. Chem. 1824, Bd. **4**. — 5) John, Chem. Schriften, Berlin 1806, **5**, 1. — 6) Büchner, Pharm. Centralbl. 1847, S. 30; Ann. Bd. **59**, S. 96; Jahresber. d. Pharm. 1828, **7**, 243. — 7) Wöhler, Handb. d. Chem. 1848, **3**, 739.

Tabelle 103.

	Harz	Farbstoff	Wachs	Pflanzenleim	Fremde Stoffe	Verlust
Stocklack	68,0 %	10,0 %	6,0 %	5,5 %	6,5 %	4,0 %
Körnerlack	88,5 %	2,5 %	4,5 %	2,0 %	—	2,5 %
Schellack	90,5 %	0,5 %	4,0 %	2,8 %	—	1,8 %

Unverdorben[1]) fand im Körnerlack Wachs, vier Harzkörper, geringe Mengen Oleïn- und Stearinsäure, und sehr geringe Mengen eines braunen Extraktivstoffs. Im Körner- und Stocklack will er außerdem wieder den „Lackstoff" und einen Farbstoff gefunden haben.

Nees v. Esenbeck und Cl. Marquart[2]) konnten den Körnerlack in 25 % Lackstoff, 3 % Wachs und 72 % eines Gemenges aus drei Harzkörpern sowie Spuren von Lacksäure zerlegen.

Aus neuerer Zeit sind nur zwei für vorliegende Arbeit wichtige Untersuchungen zu verzeichnen; die eine stammt von Gascard[3]), der den Körnerlack durch Behandlung mit 95%igem Alkohol zerlegte. Er erhielt einen in kaltem Alkohol löslichen Teil (den Harzkörper), einen in heißem Alkohol löslichen, beim Erkalten auskristallisierenden Anteil (Wachs) und einen unlöslichen Rückstand, der noch sehr geringe Mengen eines in heißem Benzin löslichen Wachses vom Schmp. 12° enthielt. Die zweite Untersuchung ist von Tschirch und Farner[4]) ausgeführt worden. Sie fanden den Wachsgehalt des Stocklacks zu 6 %. Zur Isolierung wurde das Harz am Rückflußkühler mit Petroläther erschöpft; der Rückstand wurde in siedendem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, wobei das Wachs in weißen Flocken ausfiel.

Eigenschaften.

Das reine technische Schellackwachs[5]) ist hart, spröde, im Bruch matt, rötlichgraubraun oder schokoladenbraun mit schellackartigem Geruch; das im Laboratorium dargestellte Produkt dagegen ist gelblichgrau bis rein weiß, nach Berg wachsgelb. Das technische, wohl noch etwas harzhaltige Wachs schmilzt erst bei etwa 85°—90°, das reine Laboratoriumsprodukt nach Esenbeck und Marquart[6]) und Benedikt und Ulzer bei 59°—60°, das von Berg bei 72°. Puran Singh[7]) gibt als Kennzahlen an: Säurezahl 22,1 bis 24,3; Esterzahl (1 g mit 50 ccm n/2 alkoh. Kalilauge 1 1/2 Stunde gekocht) 57,1—60,7; V.-Z. 79,2—85; Jodzahl 8,8. Es ist dem Insektenwachs sehr ähnlich, in Wasser und Alkalicarbonat- oder Ätzalkalilaugen unlöslich, wird aber von den letzteren wie Karnauba- oder Insektenwachs leicht emulgiert. In siedendem, hochprozentigem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, kristallisiert aber beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Mit Fetten, Ölen und anderen Wachssorten ist es nach dem Schmelzen mischbar und läßt sich mit Terpentinöl oder Kohlenwasserstoffen zu salbenartigen Massen verarbeiten. Bei hoher Temperatur verkohlt es mit dem unangenehmen Geruch verlöschender Talgkerzen (v. Esenbeck), obwohl es nach allen Angaben frei von Glyzeriden ist. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es nach etwa 18 Stunden rötlich. Mit starker Kalilauge gekocht gibt es eine in der starken Lauge unlösliche Seife,

1) Unverdorben, Poggend. Ann. 1828, **14**, 116. — 2) Nees v. Esenbeck u. Cl. Marquart, Ann. der Pharm. 1835, **3**, 286; s. a. Ztschr. f. anal. Chem 1897, **36**, 24. — 3) Gascard, Journ. Chim. et Phys. 1893, **1**, 365. — 4) Tschirch u. Farner, Arch. d. Pharm. 1899, **237**, 35. — 5) Farben-Ztg. 1906, **12**, Nr. 13; Chem. Rev. 1907, **14**, 39. — 6) Nees v. Esenbeck u. Cl. Marquart, Ann. d. Pharm. 1835, **3**, 286; s. a. Ztschr. f. anal. Chem. 1897, **36**, 24. — 7) Puran Singh, Journ. soc. chem. ind. 1910, **29**, 1435.

die beim Verdünnen mit siedendem Wasser in Lösung geht und auf Alkoholzusatz ausfällt.

Zusammensetzung.

Über die Zusammensetzung des. Schellackwachses liegen drei Untersuchungen vor.

Die älteste ist von A. Kaufmann[1]) ausgeführt worden, der durch Verseifen usw. folgende vier Körper isolieren konnte: einen Alkohol $C_{28}H_{58}O$, einen Alkohol $C_{30}H_{62}O$, Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ (Schmp. 90°—90,5°) und eine Substanz $C_{25}H_{54}O_2$ vom Schmp. 80°—81°.

Fast gleichzeitig haben Benedikt und Ulzer[2]) ein von ihnen im Laboratorium durch Auskochen von Körnerlack mit verdünnter Sodalösung und Abheben des obenauf schwimmenden Wachses hergestelltes Präparat untersucht. Sie geben die Verseifungszahl zu 57,6 und die Acetylzahl zu 57,4 an. Das Wachs, das nur in geringer Ausbeute (0,5—1 % vom Körnerlack) gewonnen wurde, bestand etwa zur Hälfte aus freien Alkoholen: Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$ und Cerylakohol $C_{27}H_{56}O$, die andere Hälfte bestand aus den Estern dieser Alkohole mit Fettsäuren, vorzugsweise Palmitin-, Stearin- und Ölsäure[3]).

Zu demselben Resultat kam auch Gascard[4]): über die Hälfte des Wachses besteht aus freiem Myricylalkohol mit geringen Mengen Cerylalkohol, während der Rest aus Estern dieser Alkohole mit Palmitinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure und Ölsäure besteht.

Nach übereinstimmenden Untersuchungen von A. Kaufmann[1]), Benedikt und Ulzer[2]) und Gascard[4]) dürfte die Zusammensetzung des Schellackwachses in der Hauptsache festgestellt sein: über 50 % besteht aus Myricylalkohol mit wenig Cerylalkohol. Der Rest des Wachses besteht aus Estern von Myricylalkohol und sehr wenig Cerylalkohol mit Palmitinsäure, Cerotinsäure, Ölsäure und vor allem Melissinsäure, Schmp. 90°—90,5°; ob die von Benedikt und Ulzer gefundene Stearinsäure tatsächlich im Schellackwachse vorkommt oder nur ein Gemisch gewesen ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Außerdem scheint das Schellackwachs einen Cholesterinkörper $C_{28}H_{24}O_2$ (?) zu enthalten, dem das Wachs wohl die Farbenreaktion mit Schwefelsäure verdankt.

Neuerdings hat Gascard[5]) aus dem Schellackwachs einen kristallisierten Ester, das Lacceryllacccerat $C_{32}H_{63}O_2 \cdot C_{32}H_{65}$, Schmp. 94°, erhalten. Beim Verseifen wurde ein neuer Wachsalkohol Laccerol $C_{32}H_{66}O$, Schmp. 88° (das Jodid, Schmp. 71°, gibt mit Natriumamalgam $C_{32}H_{66}$, Schmp. 70,5°) und eine neue Fettsäure Laccersäure $C_{32}H_{64}O_2$, Schmp. 95°—96° (Äthylester Schmp. 76°), erhalten.

---

1) A. Kaufmann, Inaug.-Diss., Bern 1887. — 2) Benedikt u. Ulzer, Monatsh. f. Chem. 1888, **9**, 579. — 3) Gänzlich abweichende Resultate erhielten B. und U. (l. c.) bei der Analyse eines Handelsprodukts, das als Schellackwachs bezeichnet war. Die glänzend braune, harte und spröde Masse besaß folgende Kennzahlen: Säure-Z. 2—4, V.-Z. 126,4, Acetyl-Z. 5,4, J.-Z. 32,8 und enthielt außer den oben genannten Substanzen (bei nur sehr wenig freien Alkoholen) zu mehr als die Hälfte ein Harzwachs, einen Ester von Harzsäuren mit Wachsalkoholen. Das isolierte reine Harzwachs bildete klare, durchscheinende, gelbe Stücke, die knetbar waren und bei 56° schmolzen. Durch Verseifen usw. wurde die Harzsäure isoliert; sie war hart, spröde, schwerer als Wasser und sah in allem Kolophonium sehr ähnlich, dessen Säurezahl 146 sie auch besaß. Die Verfasser nehmen wohl mit vollem Recht an, daß hier eine Verfälschung vorlag, und daß das interessante Harzwachs durch Kondensation beim Zusammenschmelzen von Schellackwachs mit Kolophonium entstanden sei. — 4) Gascard, Journ. Chim. et Phys. 1893, **1**, 365. — 5) Gascard, Compt. rend. 1914, **159**, 258.

Darstellung.

Das Wachs wird, da es in Spiritus unlöslich ist, in ziemlich großen Mengen als Nebenprodukt bei der Spirituslackfabrikation (Kaltlack) erhalten und auf folgende Weise gesammelt und aufgearbeitet.

Nach einer Methode werden die wachshaltigen Rückstände zur Entfernung des Schellacks mit Spiritus gewaschen, bis dieser nichts mehr aufnimmt. Der Waschspiritus wird zum Ansetzen von Lack verwendet, das Unlösliche wird mit Wasser ausgekocht und geklärt.

Nach der zweiten Methode kocht man die Rückstände mit 5—10 %iger Sodalösung. Der Schellack wird dabei gelöst und das fein emulgierte Wachs steigt nachher in der Ruhe an die Oberfläche, während die mechanischen Verunreinigungen zu Boden sinken. Nach dem Erkalten wird der Wachskuchen abgehoben, die Schellacklösung filtriert, durch Säurezusatz zersetzt, und dadurch der Schellack wiedergewonnen. Vgl. C. Melhardt[1]), Ausbeute 5—6 % Wachs.

Fälschungen. Es wird ausgiebig gefälscht, sowohl durch einfache Zusätze von Kolophonium u. a. als auch durch Kompositionen aus Paraffin, Montanwachs, Harzen, Karnauba, Japanwachs usw. Man erkennt sie nach Ljubowski[2]) an der ausgesprochen feurigen Färbung, dem Harzgeruch beim Erhitzen sowie der abweichenden Härte.

Bleichen. Das schokoladebraune Wachs kann durch Chlor weiß gebleicht werden.

Das Schellackwachs ist, wie schon gesagt, dem Karnaubawachs sehr ähnlich und wird an seiner Stelle in großem Maßstab allein oder mit Bienen-, Japan- oder anderem Wachs gemischt zu Schuhmacher- und Sattlerwachs, Leder- und Schuhcremen und anderen Wachspräparaten benutzt, denen es mindestens ebenso hohen Glanz und Härte wie Karnauba verleiht[3]).

Eigentümlicherweise soll nach Tschirch und Farner[4]) der gebleichte Schellack kein Wachs enthalten.

163. Amerikanisches Schellackwachs.

Auch die neue Welt hat Coccusarten, die schellackartige Produkte ausscheiden, z. B. der Sonora-Schellack, in dem J. Hertz[5]) Sarkosinsäure fand. Ein anderer ist der auf *Larrea mexicana* entstehende Arizonaschellack, der dem ostindischen ziemlich ähnlich ist. Stillmann[6]) fand:

Harze und andere, in absol. Alkohol lösliche Körper	61,7 %
Wasserlöslicher Farbstoff	1,4 %
In Ätzkali löslicher Lackstoff	26,3 %
Unlöslicher Rückstand	6,0 %
Verlust und in Ätzkali löslicher Farbstoff	4,6 %

Wahrscheinlich wird der in Wasser, Alkohol und Kalilauge unlösliche Rückstand zum großen Teil aus Wachs bestanden haben.

1) Melhardt, D. R. P. Nr. 257060 v. 27. Juli 1912. — 2) Ljubowski, Seifens.-Ztg. 1913, **40**, 1552. — 3) Andés, Chem. Rev. 1908, **15**, 192. — 4) Tschirch u. Farner, Arch. d. Pharm. 1899, **237**, 35. — 5) J. Hertz, Arch. d. Pharm. 1878, **208**, 234. — 6) Stillmann, Ber. 1880, **13**, 754.

164. Agewachs.

Eine weitere wachsproduzierende Coccusart ist der Age oder Axin (*Coccus Axin* le Llave, *Llavela axinus*), der in Venezuela und angrenzenden südamerikanischen Gebieten auf *Spondias Mombin*, *Spondias rubra* oder *Xanthoxylon Pentanone* und *Xanthoxylon clava*, nach anderen Autoren auf *Schinus molle* L. leben soll. Das Wachs, das in Zentralamerika durch Auskochen der Krusten mit Wasser gewonnen wird und in runden Kuchen von etwa 350 g Gewicht in Maisblättern eingehüllt als Axin, Axi, Axe, Aje, Axocullin, in Mexiko als Ni-in en Maya in den Handel kommt, ist ursprünglich gelblich und butterweich, riecht leicht ranzig und schmilzt bei 35°—38°. Es ist in starkem, kochendem Alkohol, in Äther und Chloroform löslich und läßt sich mit Terpentinöl zu Salben verarbeiten. An der Luft aber nimmt es bald Sauerstoff auf, wird dadurch bräunlich, hart, teilweise in Alkohol und Äther unlöslich und zeigt dann ein blättriges Gefüge.

Nach Bocquillon[1]) hat Hoeffer daraus einen eigenartigen Stoff Axinin gewonnen. Hoppe[2]) will darin Glyzeride der Laurinsäure und einer eigentümlichen, ungesättigten Axinsäure gefunden haben. Offenbar ist das Handelsprodukt ein Gemisch aus Glyzeriden und Wachs und wie die Gummilacke ein natürliches Mischprodukt.

165. Ceratoplasteswachse.

Mit den Coccusarten sind die ostafrikanischen Schild- oder Wachsläuse, *Ceratoplastes*, nahe verwandt. Sie sind in Deutsch-Ostafrika sehr häufig, nisten in großen Mengen besonders an den Zweigen von *Acacia Lebbek*[3]) als große weiße oder rötliche Buckel von 1—2 cm Höhe und Breite. Das Tier selbst sitzt von einer braunen Schale umgeben auf dem Zweig und ist von einer sehr dicken, voluminösen, sehr viel Wasser enthaltenden Lage Wachs eingehüllt. Ebenso findet man auf *Acocanthera abessinica* einen *Ceratoplastes ceriferus*[4]). Man könnte die Tiere wie den Coccus des chinesischen Wachses vielleicht zwecks Wachsgewinnung regelrecht züchten.

Das reine Wachs ist hellgelb, weicher als Bienenwachs, erweicht leicht beim Kneten und klebt dann sehr stark, ähnlich wie Terpentin. Das Rohwachs soll bei etwa 50° (vgl. unten!) zu einer zähen Flüssigkeit von eigentümlichem, aber nicht unangenehmem Geruch schmelzen. Es ist fast völlig löslich in siedendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten der Lösung zum Teil wieder aus. In Äther oder Terpentinöl ist es schon in der Kälte löslich. Lewkowitsch gibt für das Wachs folgende Daten an:

Ceroplastes ceriferus,	ausgepreßtes Wachs:	Spez. Gew. bei 15° = 1,04,	Schmp. 60°
„ „	extrahiertes „		„ 55°
Ceroplastes rubens	ausgepreßtes „	„ „ „ 23° = 1,03,	„ 60°
„ „	extrahiertes „		„ 55°

Über *Ceroplastes rusci* vgl. R. Blanchard[5]).

Nicht untersuchte Coccenwachse werden von *Pulvinaria*- und *Icerya*-Arten produziert. Auch die mehlige, weiße Bestaubung, die fast allgemein auf der

1) Bocquillon, Journ. Pharm. et Chim. 1910, [7], **2**, 406. — 2) Hoppe, Jbr. d. Chem. 1860, **13**, 324. — 3) Koch, Seifenfabrikant 1908, **28**, 1141. — 4) Lindinger, Pflanzer 1907, **3**, 353. — 5) R. Blanchard, Les Coccidés utiles, Paris 1883, Librairie J. B. Baillière et fils, Rue Hautefeuille 19.

großen Brennessel (*Urtica dioica*) beobachtet werden kann, rührt von einer Coccusart: *Orthezia urticae* (L.) Amy. et Serv. her[1]).

166. Psyllawachs.

Mit den Schild- und den Wachsläusen sind die Blattflöhe *Psylla* und *Livia* nahe verwandt. Das Wachs von *Psylla alni*, der auf der Grauerle (*Alnus incana* DC.) nistet, ist von Sundwik[2]) untersucht worden.

Die getrockneten Blattflöhe wurden von Sundwik zunächst mit siedendem Äther entfettet und dann mit siedendem Chloroform das etwas klebrige Psyllawachs extrahiert. Es schmilzt bei 96° und kristallisiert aus Chloroform in feinen, seidenglänzenden Nadeln, die Wasser aufnehmen. Sie sind in kalten Lösungsmitteln und in siedendem Äther unlöslich; absoluter Alkohol löst nur wenig, Aceton in der Kälte etwa 0,2 %, siedendes Chloroform, Essigsäureanhydrid oder Benzol lösen das Wachs leicht auf. Es gibt keine Cholesterinreaktion.

Sundwik sah den Körper erst als Alkohol (erste Mitteilung), dann als Glykol (zweite Mitteilung) und schließlich als einen Ester, $C_{33}H_{65}O_2 \cdot C_{33}H_{67}$ an. Durch die halbstündige Erwärmung mit HBr vom spez. Gew. 1,49 auf 210°—220° wird der Ester verseift (natürlich auch durch Kalilauge, was S. anfangs bestritt, später aber zugab). Der freie Psyllaalkohol hat in reinem Zustande den Schmp. 68°—70° und kristallisiert in seidenglänzenden Schuppen, die in kaltem Alkohol sehr wenig, leichter in Äther und Petroläther löslich sind. Die Psyllasäure bildet rhombische Rauten, die bei 94°—95° schmelzen und nur sehr schwach sauren Charakter haben. Sie ist in kaltem Wasser oder Alkohol fast völlig unlöslich, leichter in Äther, leicht aber in siedendem Alkohol, Äther, Benzol oder Chloroform löslich. Die Psyllasäure entsteht auch beim Erhitzen des Psyllaalkohols mit Natronkalk auf 360°—370°.

Trotz der mehrfachen Berichtigungen erscheinen S. Untersuchungen zweifelhaft, da Fettsäuren mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome bis jetzt in der Natur nicht gefunden wurden. Arge Irrtümer in dieser Hinsicht wurden freilich erst vor kurzer Zeit aufgeklärt[3]). Vermutlich liegt ein Gemisch von mehreren hochmolekularen Estern vor. Eigentümlich ist auch, daß der Alkohol — von der Formel abgesehen — dem Cholesterinalkohol außerordentlich ähnlich ist, wenn auch ausdrücklich das Fehlen der Cholesterinreaktion betont wird.

167. Cikadenwachs.

In dieselbe Abteilung der Insekten wie die Coccusarten und *Psylla alni* gehören auch die Cikaden. Nach Ahrens und Hett hat deren Wachs folgende Kennzahlen:

Tabelle 104.

	Spez. Gew.	S.-Z.	E.-Z.	Verhältnis-Z.	V.-Z.	Kohlenwasserstoffe
I. . . .	0,965	7,8	88,1	11,3	95,9	10,6 %
II. . . .	0,965	7,3	90,7	12,4	98,0	8,2 %

168. Blutlauswachs.

Zu den Homopteren gehören auch die Blutläuse, deren gewöhnlichste Art *Schizoneura lanigera* auf Apfelbäumen schmarotzt und deren bekanntes,

1) Nach brieflicher Mitteilung von Dr. L. Lindinger, Hamburg. — 2) E. Sundwik, Ztschr. f. physiolog. Chem. 1893, **17**, 425; 1898, **25**, 116; 1901, **32**, 355; 1908, **54**, 255; 1911, **72**, 455. — 3) Holde, Ubbelohde u. Marcusson, Ber. 1905, **38**, 1247; vgl. auch ds. Hdb. Bd. I, S. 175.

wollflockenähnliches Gespinst aus feinsten Wachsfäden besteht. Auch die anderen Arten produzieren ähnliche Wachsnester, so fand Berg wachserzeugende Blutläuse auf Weiden und Lärchen im südwestlichen Schweden. Über diese Wachsarten wissen wir jedoch bis jetzt weiter nichts.

169. Insektenwachse unbekannter Herkunft

haben Buchner[1] und G. H. Biltz[2] (Malam Kjonting) beschrieben.

Beim Überblicken der Insektenwachse fällt zweierlei auf. Erstens, daß die Wachsproduzenten im Insektenreich nur zwei Ordnungen angehören, nämlich den entwicklungsgeschichtlich am höchsten stehenden Hymenopteren (zu welchen die nahe verwandten Apinen, Meliponinen und Bombinen gehören), sowie der tiefstehenden Ordnung der Homoptera (zu welchen die Coccusarten, Psylla, die Cikaden, Schizoneura und Ceroplastes gehören). Zweitens fällt ein Unterschied in diesen Wachsarten auf: während das Wachs der höchststehenden Hymenopteren zu den kompliziertesten Gemischen unter den tierischen Ausscheidungen gehört, enthalten die Wachsausscheidungen der niederen Homopteren meistens nur ein chemisches Individuum. Dies dürfte eine Folge der verschiedenen Lebensweise der Insekten sein: die lebhaften und eifrig überall naschenden Hymenopteren nehmen Nahrungsmittel von den verschiedensten Pflanzen in sich auf, während die Homopteren auf einer einzigen Wirtspflanze leben und sterben. Bei den höher stehenden Hymenopteren dürfen wir auch ein bedeutend komplizierteres Funktionieren aller Organe annehmen.

Die Wachse der Homopteren sind auch noch dadurch bemerkenswert, daß Säure und Alkohol gleiche Anzahl Kohlenstoffatome haben, was sonst bei Fetten und Wachsen sehr selten ist.

Coccus ceriferus . Cerotinsäurecerylester: $C_{26}H_{51}O_2 \cdot C_{26}H_{53}$
Coccus cacti . . Coccocerylsäurecoccerylester: $(C_{30}H_{61}O_3)_2C_{30}H_{60}$
Coccus Lacca . . Melissinsäuremyricylester: $C_{30}H_{59}O_2 \cdot C_{30}H_{61}$
und Laccersäurelaccerylester: $C_{32}H_{63}O_2 \cdot C_{32}H_{65}$
Psylla alni. . . Psyllasäurepsyllylester: $C_{33}H_{65}O_2 \cdot C_{33}H_{67}$

Dabei ist die Coccerylsäure allerdings zu C_{30} angenommen, während Liebermann C_{31} angibt, was aber unwahrscheinlich ist (vgl. S. 616, Fußnote 5).

Wachse der Waltiere.

Wie schon in der Einleitung zu den Bienenwachsen gesagt wurde, liefern außer Insekten nur die Waltiere technisch gewinnbare Mengen Wachs, das bei einigen Walen in besondern Körperhöhlungen in großer Masse vereinigt ist. Kleinere Wachsansammlungen dürften aber wohl alle Wale enthalten, denn die aus dem ganzen Körperfett der Tiere gewonnenen Trane scheiden bei längerem Stehen feste Anteile aus, die gewöhnlich Palmitinsäurecetylester enthalten.

Die Wachse der Seetiere sind dadurch charakterisiert, daß sie große Mengen bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger Ester hochmolekularer, ungesättigter, flüssiger Fettsäuren enthalten.

---

1) Buchner, Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1263. — 2) Biltz, Nederl. Fydschr. v. Pharm. Chem. Toxikol. 1898, **10**, H. 2; Pharm.-Ztg. 1898, **43**, 162; vgl. Babcock, Chem. News 1868

Tabelle 165. Kennzahlen des Walrats.

	Spez. Gew.	Schmp.	Erstp.	Lichtbrechung	S.-Z.	V.-Z.	Reichert-Z.	J.-Z.	Maumené-Z.	Unverseifbares Proz.
Allen[1,2]	0,8773 (15,5°)	—	—	—	—	—	1,3	—	45°	40,5
	0,875—0,884 (15°)	—	—	—	—	—	—	—	45—47°	35
	0,833 $\left(\frac{99^0}{15{,}5^0}\right)$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fendler[3]	0,8781 (20°)	18°	15,5°	—	13,2	150,3	R.-M.-Z. 0,6	62,2	—	39,17
Dieterich[4]	—	—	—	—	0,92—0,93	127,4—128,7	—	79,54—81,07	—	—
Archbutt[5]	—	—	—	—	—	120	—	84	51° Spez. Reaktionstemper.	—
Thomson und Ballantyne[5]	0,8808 (15,5°)	—	—	—	—	132,5	—	81,3	100°	—
Bull	0,8799—0,8835 (15°)	—	—	—	—	129,2—136,9	—	85,7—90,1	—	—
Lobry de Bruyn[3]	0,875—0,890	—	—	—	—	—	—	—	—	25 Lewkowitsch[6]
				n_{20}: 1,4639—1,4655 Harvey u. Wilkie[8]) $n_{15,6}$: 1,4649—1,4669 Blakeley u. Reilly[9]) im Oleorefraktometer —12 bis —17,5 Jean[5]) —13 Archbutt u. Deeley[5])		123—147,4 im Mittel 132 Deering[5]) 117 Holde[5]) 125,2, 127,9, 132,6 Lewkowitsch[7])		86,5 Mc. Ilhiney		

1) Allen, Pharm. Jahresber. 1890, **50**, 279. — 2) Allen, Commercial organic Analysis 1886. — 3) Fendler, Chem.-Ztg. 1905, **29**, 555. — 4) Dieterich, Helfenberger Annalen, Erstes Dezennium, S. 89. — 5) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette u. Wachsarten, 5. Aufl., 1907. — 6) Lewkowitsch, Chem.-Ztg. 1893, **17**, 1453. — 7) Lewkowitsch, Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. — 8) Harvey u. Wilki, Chem. and Drugg. 1910, **76**, 50. Sie geben an: $\Delta = 0{,}00037$ pro °C. — 9) Blakeley u. Reilly, Journ. Ind. and Engin. 1917, **9**, 1099.

170. Spermacetiöl.

Walratöl; Oleum Cetacei; Spermoil; Huile de Cachalot, de Spermaceti.

Das Spermacetiöl wird vom Pottwal, Cachelot (*Physeter macrocephalus*) gewonnen[1]). Der Pottwal erreicht eine Länge von 20—22 m, wovon fast ein Drittel auf den Kopf entfällt. Er wird von englischen und amerikanischen Walfängern hauptsächlich im südlichen Stillen Ozean gejagt, liefert das wertvolle Spermacetiöl, die Muttersubstanz des Walrats, und Speck, aus dem ein geschätzter Tran gewonnen wird. Benedikt und Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, gibt unrichtigerweise an, daß das Spermacetiöl aus dem Tran des Pottwals gewonnen werde. Schließlich soll auch das Ambra, das in der Parfümerie als Fixierungsmittel hochgeschätzt wird, ein dem Darmkanal des Pottwals entstammendes Produkt sein (siehe S. 736).

Der dicke, viereckige Kopf des Pottwals enthält im oberen Teil die mit Spermacetiöl gefüllten Behälter. Gewöhnlich findet man die falsche Angabe, das Spermacetiöl sei in Höhlungen des Schädelknochengerüsts zu finden. Entfernt man aber die äußere Kopfhaut, so stößt man zunächst auf 11—13 cm hohe Specklagen. Darunter folgen zwei starke Schichten von Bindegeweben, von denen die untere handhohe Schicht von der Schnauze bis zum Nacken reicht[2]). Zwischen diesem und dem der muldenförmigen Schädeldecke aufliegenden 4—7$^1/_2$ Fuß dicken Bindegewebe sind zahlreiche, durch senkrechte Bindegewebschichten umschlossene Hohlräume vorhanden, die an der Schnauze schmal sind, gegen den Nacken zu breit werden und das Spermacetiöl enthalten. Diese Kammern stehen durch Öffnungen miteinander in Verbindung und enthalten oft über 3000 kg Walratöl. Von hier aus erstreckt sich noch über das Rückgrat des Tieres ein ebenfalls mit Spermacetiöl gefüllter Kanal, der nach Anderson am Kopfe den Umfang eines Schenkels besitzt und nach dem Schwanze zu allmählich so dünn wie ein Finger wird. Auch in dem überall stark von Fett durchsetzten Fleische finden sich kleinere Säckchen mit Spermacetiöl, das beim Trankochen in den Tran übergeht.

Gewinnung. Die Walfischfänger schälen das nach dem Tode des Tieres bald erstarrende Wachs vorsichtig aus den Höhlungen heraus und reinigen es durch waschen mit Wasser, schmelzen, filtrieren, abkühlen und pressen. Der Preßrückstand ist das rohe Spermaceti oder Walrat, der flüssige Anteil das Handelswalratöl.

Eigenschaften.

Das Spermaceti- oder Walratöl ist gelb bis hellgelb und dünnflüssig (Viskosität vergl. Bd. I, S. 347). Während die feinsten Sorten fast geruchlos sind, besitzen die gewöhnlichen Handelssorten einen sehr eigentümlichen, unangenehmen Geruch, der etwas an Tran erinnert. Es wird von Sodalösung leicht emulgiert, wobei wohl auch eine teilweise Verseifung eintritt. Die Kennzahlen des handelsüblichen Walratöls zeigt die Tabelle 105 auf S. 625.

Eine von Fendler[3]) untersuchte Probe war von ihm im Laboratorium aus unzweifelhaft reinem Spermacetiöl dargestellt, aber ganz offenbar wohl

1) Ähnliche, nicht näher untersuchte Produkte sollen auch *Delphinus edentubus* L. und *Delphinus tursio* L. liefern. — 2) Seifenfabrikant 1893, **13**, 594. — 3) Fendler, Chem.-Ztg. 1905, **29**, 555.

nicht so sorgfältig von Walrat befreit, wie die Handelsware gewöhnlich zu sein pflegt.

H. Dunlop[1]) gab eine Zusammenstellung verschiedener Spermacetiöle, die er größtenteils selbst aus roher Originalware hergestellt hatte, und fand dabei:

Tabelle 106. Kennzahlen verschiedener Spermacetiöle.

	Spez. Gew. bei 15,5^0	Erstp.	Lichtbrechung (Butterrefr.) bei 25^0	S.-Z.	V.-Z.	Unverseifbares Proz.	J.-Z. (Wijs)	Glyzerin Proz.	Wachsalkohole			
									Schmp.	J.-Z. (Wijs)	Refraktometer bei 25^0	Refraktometer bei 40^0
Arktisches Öl:												
Ia. aus Kopf	0,8779	9,5^0	49,7	7,95	140,2	42,3	76,3	1,53	32,0^0—32,5^0	60,4	—	35,0
Ib. aus Körper . .	0,8772	8,5^0	54,8	2,78	124,8	42,1	92,8	—	24,5^0—25,5^0	83,2	47,0	39,0
IIa. aus Kopf	0,8800	7,0^0	50,0	2,78	124,4	41,2	70,3	2,51	31,5^0—32,5^0	53,7	—	35,0
IIb. aus Körper . .	0,8757	7,0^0	54,6	2,15	122,0	44,3	87,9	1,36	23,0^0—24,0^0	79,8	47,0	—
Antarktisches Öl . . .	0,8791	—	54,6	2,38	129,7	41,2	84,3	—	26,5^0	68,5	45,7	37,7
„ „	0,8798	—	—	4,91	129,0	39,2	84,4	—	—	69,4	—	—
Grenzzahlen .	0,877—0,884	—	—	—	—	36—44	70—92,8	—	—	—	—	—

Aus dieser Tabelle geht unter anderm auch deutlich hervor, daß man in der Praxis die Ware aus dem Kopfe und aus den übrigen Körperdepots nicht getrennt verarbeitet, sondern zusammenschmilzt.

Bei der Hexabromidprobe bekam er ähnliche Resultate wie Hehner und Mitchell[2]), aber ganz andere, als Procter und Bennet[3]) gefunden hatten:

Tabelle 107.

Analytiker	Handelsware Proz.	Ia. Proz.	Ib. Proz.	IIa. Proz.	IIb. Proz.
Hehner u. Mitchell . .	2,42—2,61	—	—	—	—
Dunlop	—	1,1	2,0	2,3	3,0
Procter u. Bennet . . .	6,2—6,5	—	—	—	—

Der Entflammungspunkt wurde von Dunlop in Grays Apparat bei verschiedenen Proben zu 410^0—422^0, von Allen[4]) zu 260^0 gefunden.

Allen fand, daß das Spermacetiöl das dünnflüssigste von allen fetten Ölen sei; dafür ist der Einfluß der Temperatur auf die Viskosität bedeutend geringer

1) Dunlop, J. soc. chem. ind. 1908, **27**, 63. — 2) Hehner u. Mitchell, Analyst 1898, **23**, 313; vergl. auch ds. Hdb. Bd. I, S. 277. — 3) Procter u. Bennet, J. soc. chem. ind. 1906, **25**, 798. — 4) Allen, Pharm. Jahresber. 1890, **50**, 279.

Tabelle 108.

Bezeichnung der Ware	Ausflußzeiten bei			Verhältnis bei		
	15,5°	50°	100°	15,5°	50°	100°
Spermacetiöl . .	80	47	38	100	58,8	47,5
Rüböl	261	80	45	100	30,7	17,3

Zu ganz ähnlichen Resultaten kam auch Dunlop, der in Redwoods Viskosimeter für 50 cm^3 fand:

Tabelle 109.

	Ausflußzeiten bei			Verhältnis bei		
	70°	90°	140°	70°	90°	140°
Spermacetiöl . .	164	109	56	100	66,4	34,1
"	146	102	52	100	69,8	35,6
"	161	110	58	100	68,3	36,0
Arktisches Spermacetiöl	160	—	57	100	—	35,0
Antarktisches Spermacetiöl . . .	148	106	57	100	71,6	36,4

Vgl. auch ds. Hdb. Bd. I, S. 447.

Zusammensetzung.

Das Spermacetiöl besteht zum größten Teil aus Estern von einatomigen, teilweise stark ungesättigten (cholesterinhaltigen?) Wachsalkoholen mit einer ungesättigten Säure, die Hofstätter[2]) als besondere Säure betrachtet und Physetölsäure nennt (s. ds. Hdb. Bd. I, S. 54), deren Gegenwart Fendler aber bestreitet (siehe unten). Daneben fand Hofstätter noch kleine Mengen Baldriansäure.

Außer Wachs kann das Walratöl noch geringe Mengen Glyzeride enthalten.

Ein gutes Produkt enthält nur geringe Mengen freie Fettsäuren, Doering fand nur 0,11—0,42 %.

Die Alkohole des Walratöls dürften nach Lewkowitsch[3]) ungesättigte, primäre Fettalkohole sein.

Tabelle 110. Eigenschaften der Alkohole des Walratöls.

	Spez. Gew.	Schmp.	Erstp.	J.-Z.	Acetyl-Z.
Fendler . . .	0,8379 (40°)	32,5°	30,5°	46,7	200,4 (Erstp. der Acetate 15°)
Dunlop . . .	—	23,0°—32,5°	—	53,7—83,2	—
Lewkowitsch .	—	25,5°—27,5°	23°—23,4°	46,5—84,9; 64,6—65,8	161,4—190,2
Allen[1]) . . .	0,8307 (15,5°)	—	—	—	—
Berkeley u. Reilly[3]) . .	—	20,0°—27,0°	—	63,9—71,1	189,5—216,0

1) Hofstätter, Ann. **91**, 177. — 2) Lewkowitsch, J. soc. chem. ind. 1892, s. a. Chem.-Ztg. 1893, **17**, 1453. — 3) Berkeley u. Reilly, Journ. Ind. and Engin. 1917, **9**, 1099.

Tabelle 111. Eigenschaften der Fettsäuren des Walratöls.

	Spez. Gew.	Schmp.	Erstp.	J.-Z. (v. Hübl)	S.-Z.	Acetyl-Z.	Mittl. Mol.-Gew.
Fendler	0,8999 (15°)	18,8°	12,4°	—	236,2	17,9	237,7
Williams[1]	—	13,3°	—	88,1	—	—	305
Lewkowitsch	—	—	11,1°—11,9° (Titertest)	83,2—85,6	—	—	—
Allen[2]	0,899 (15,5°)	—	—	—	—	—	281—294
Archbutt und Deeley	—	21,4°	16,1°	—	—	—	—
Berkeley u. Reilly[3]	0,893—0,899 (15,6°)	—	6,2°—13,6°	—	186,8 bis 216,2	—	—

Die flüssigen Säuren konnte Fendler weder durch die Bleisalze noch durch fraktionierte Destillation zerlegen. Fendlers Präparat enthielt noch zu viel Wachs, daher die Abweichungen seiner Zahlen von den anderen.

Die Anwesenheit von Physetölsäure bestreitet Fendler, weil die niedrigst siedenden Fraktionen seiner flüssigen Säuren erst in Eis erstarrten und nur die Jodzahlen 48,5—85,7 bei den Säurezahlen 274,8—241,7 besaßen. Diese Fraktionen machten nur etwa 48 % der flüssigen Säuren aus, weshalb die Physetölsäure jedenfalls nicht die Hauptmenge der Säuren ausmachen könnte. Er übersieht allerdings dabei, daß diese Säure sich vielleicht mit Palmitinsäure vermischt unter den festen Säuren befinden könnte.

Wie man sieht, ist die Zusammensetzung des Walratöls also noch fast völlig unbekannt.

Fälschungen.

Das Walratöl wird anscheinend ziemlich viel mit fetten Ölen, Tran anderen flüssigen Wachsen und Mineralölen gefälscht.

Fette Öle verraten sich durch Erhöhung der Verseifungszahl und des spezifischen Gewichts. Da die Anwesenheit von geringen Mengen Glyzeriden im genuinen Öle mit Sicherheit feststeht, bietet der Glyzerinnachweis leider keine Handhabe. Es ist hierbei zu beachten, daß das Walratöl schwer verseifbar ist. Vielleicht sind deshalb die Zahlen Dunlops zu niedrig. Fendler brauchte 6 Stunden zur völligen Verseifung. Er fand in seinem freilich unreinen Spermacetiöl die V.-Z. 150.

Die Trane verraten sich außerdem noch durch ihren intensiven Geruch, während die bessern Spermacetiöle fast geruchlos sind.

Untersuchung.

Es ist deshalb unerläßlich, bei der Untersuchung des Spermacetiöles die Menge, die Acetylzahl und womöglich die Jodzahl des Unverseifbaren zu bestimmen. Hierzu werden 5 g Öl mit 50 cm^3 $^n/_2$ absolut alkoholischer Kalilauge 6 Stunden am Rückflußkühler im lebhaft siedenden Wasserbade gekocht. Durch Titration mit $^n/_2$ HCl wird die Verseifungszahl bestimmt. Die Flüssigkeit wird dann durch Zugabe von 10 cm^3 $^n/_2$ Kalilauge wieder alkalisch

1) Williams, s. Benedikt u. Ulzer, l. c. — 2) Allen, Commercial Analysis, 1886. — 3) Berkeley u. Reilly, Journ. Ind. and Engin. 1917, 9, 1099.

gemacht, mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und gründlich mit Petroläther ausgeschüttelt. Das Ausschütteln muß mehrmals wiederholt werden, weil die Wachsalkohole in Petroläther schwer löslich sind.

Die Petrolätherauszüge müssen zur Entfernung des Äthylalkohols noch dreimal mit Wasser ausgeschüttelt werden; sie werden dann abdestilliert. Der Rückstand wird mit dem 2 ½fachen Volumen Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang gekocht. Ist Mineralöl anwesend, so scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab (nach Dunlop[1]) sind so noch 2,5 % vom Gewicht der Wachsalkohole, gleich 1,2—1,3 % Paraffin im ursprünglichen Öl sicher zu erkennen), während die acetylierten Wachsalkohole in Lösung bleiben. Die Lösung wird mit Wasser aufgekocht, nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherauszüge zur Entfernung der Essigsäure sorgfältig mit verdünnter Sodalösung und dann ein- oder zweimal mit Wasser gewaschen und schließlich verdunstet. Von dem Rückstand wird in 1—1,5 g die Verseifungszahl (Acetylzahl) bestimmt. Nach der Titration verdünnt man wieder mit Wasser, schüttelt abermals mit Petroläther aus und bestimmt im Petrolätherextrakt die Jodzahl in gewöhnlicher Weise.

Die klare Löslichkeit des Unverseifbaren im absoluten Alkohol gilt auch als Kriterium auf die Abwesenheit von Mineralölen. Nach Nasch[1]) muß hierbei etwa 90 %iger Alkohol (spez. Gew. 0,8345) verwendet werden, weil sonst etwas Mineralöl mit den Wachsalkoholen in Lösung gehen kann.

Beimischung des zweiten, bekannten, flüssigen Wachses wird durch eine geringe Erniedrigung der Verseifungs- und der Jodzahl wahrscheinlich gemacht, ist aber bei unsern jetzigen, mangelhaften Kenntnissen über die Zusammensetzung der beiden Wachse nie bestimmt nachzuweisen.

Trane erhöhen die Verseifungs- und Jodzahl, sowie das spez. Gewicht und erniedrigen den Gehalt an Unverseifbarem. Spermacetiöl wird beim Versetzen mit Schwefelsäure braun, beim Umrühren dunkler und etwas violettstichig, während der als Fälschungsmittel benutzte Haifischlebertran erst violett, beim Umrühren dann rot bis rotbraun wird. Viel Gewicht darf man wohl dieser Farbenreaktion nicht beimessen.

Spermazetiöl wird viel als Brennöl benutzt für Lampen, wobei nach Blakeley und Reilly[2]) ein Gehalt von 1—4 % freier Säure (als Ölsäure berechnet) nichts schadet, während 4—5 % Dochtkohlung verursachen und 6 % das Öl für diese Zwecke ungeeignet macht.

Da das Spermacetiöl wie alle andern Wachse äußerst schwer ranzig wird und außerdem sehr leichtflüssig ist, bildet es ein gesuchtes Spindelöl. Hierzu muß es aber säurefrei sein, weshalb es auch gewöhnlich mit verdünnter Sodalösung raffiniert wird. In London notierte die gereinigte Ware 34—35 £ pro Tun, also etwa 68—70 M pro 100 kg.

171. Döglingöl.

Entenwalöl; Arktisches Spermacetiöl; Huile de l'hyperoodon, Artic spermoil; Battlenose oil; irrtümlich[3]) Ol. Physeteris.

Das Döglingöl wird in ähnlicher Weise wie das Spermacetiöl aus den Entenwalen (*Hyperoodon rostratus* und *diodon*) gewonnen, die vorzugsweise im nördlichen Eismeer zu Hause sind.

1) Nasch, in Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl., siehe auch Dunlop, l. c. — 2) Blakeley u. Reilly, Journ. Ind. and Engin. 1917, **9**, 1099. — 3) Allen, Pharm. Jahresber. 1890, **50**, 279 u. Commercial organic Analysis 1886.

Eigenschaften. Döglingöl (nicht mit Döglingtran zu verwechseln!) ist, wenn es sofort ausgeschmolzen und gereinigt wird („Süßöl"), hellgelblich gefärbt und hat zwar etwas tranigen, aber nicht unangenehmen Geruch. Wird das Öl nicht sofort ausgelassen, so macht es einen Fäulnisprozeß durch (die Fangzeit ist im Sommer), wird rot gefärbt und erhält einen widerlichen, fäkalienartigen Geruch. Dieses Öl kann zwar wie einige vegetabilische Öle schon in flachen Blechkesseln an der Sonne gebleicht werden, aber der schlechte Geruch weicht keinem chemischen Bleichprozeß.

Das ursprüngliche Döglingöl enthält wie das Spermacetiöl große Mengen Walrat, von dem es durch Abkühlen und Pressen natürlich nur unvollkommen getrennt wird. Es gibt wie Spermacetiöl eine Reaktion mit Schwefelsäure.

Gereinigtes Döglingöl wird bei etwa 5° dickflüssig und erstarrt bei etwa —18°. In seinen Eigenschaften ist es dem Spermacetiöl sehr ähnlich:

Tabelle 112. Kennzahlen des Döglingöls.

	Spez.Gew.	V.-Z.	J.-Z.	Reichert-Z.	Maumené-Z.	Lichtbrechung im Oleorefraktometer	S.-Z.	
Allen[1]	0,8808 bis 0,8763 (15°) 0,8274 $\left(\frac{98-99^0}{15,5^0}\right)$	126	—	1,4	41°—47°	—	—	
Lund[2]	0,8764 (15°)	133,0	—	—	—	—	4,97	Helles Öl, filtriert
	0,8802 (15°)	122,0	—	—	—	—	0,38	Dunkles Öl, filtriert
	—	—	—	—	—	—	2,03	Dunkles Öl, roh
Thomson u. Ballantyne	0,8799 (15°)	130,4	82,1	—	(Spez. Temperaturreaktion 93°)	—	—	
Archbutt	—	123—134	80,4	—	42°	—	—	
Bull[3]	0,8764 (15°)	121,5—122,3	67,1—79,7	—	—	—	—	
Lewkowitsch	0,8797 (15,5°)	128,4—135,9	84,5	—	—	—	—	
	0,880 (15°) Guldberg[4]	126 Deering	80—85 Winnem[5] 77,4[6] Mills u. Akitt			—13 Archbutt u. Deeley	3,4 Bull[3] 0,5—1,0 (Süßöl) 2,5—3,0 (gebleicht) Winnem[5]	

1) Allen, Pharm. Jahresber. 1890, **50**, 279 u. Commercial organic Analysis 1886. — 2) Lund, Seifens.-Ztg. 1910, Nr. 8, S. 194—195. — 3) Bull, Chem.-Ztg. 1900, **24**, 846. — 4) Guldberg, Förhandl. i det norske med. Selskab 1890, S. 158; Pharm. Ztg. 1890, **35**, 476; Seifenfabrikant 1890, **10**, 317; Chem.-Ztg. 1890, **14**, Rep. 295. — 5) Winnem, Chem. Rev. 1901, **7**, 199. — 6) Aus der Bromzahl berechnet.

Dunlop[1]) hat zwei Proben sicher echtes Döglingöl arktischer Herkunft eingehender untersucht:

Tabelle 113.

	Spez. Gew. bei 15,5°	Lichtbrechung bei 25°	S.-Z.	V.-Z.	J.-Z. (Wijs)	Unverseifbares in Proz.	Glyzerin in Proz.	Wachsalkohole			
								Schmp.	J.-Z. (Wijs)	Refraktometeranzeige bei 25°	Refraktometeranzeige bei 40°
I.	0,8806	55,2	1,39	129,0	88,7	38,0	2,56	23,5°—24,0°	80,3	46,7	38,7
II.	0,8786	55,3	2,78	124,8	82,8	39,2	2,26	23,0°	69,4	46,2	38,2

Allen[2]) fand Flammpunkt 264° und 39,76 % Unverseifbares vom spez. Gew. 0,8363 bei 15°.

Von der Zusammensetzung des Döglingöls weiß man noch weniger als vom Spermacetiöl. Zwar will Scharling[3]) darin den Döglingsäuredodecylester $C_{19}H_{35}O_2 \cdot C_{12}H_{25}$ gefunden haben, was wegen der ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen zweifelhaft ist (vgl. S. 623). Nur daß das Öl außer Resten von Walrat noch Ester von einwertigen Alkoholen enthält, ist sicher. Guldberg[4]) wieder fand Physetölsäure, aber keine Döglingsäure.

100 Teile Alkohol (spez. Gew. 0,812) lösen nach Guldberg in der Siedehitze 40 Teile[5]) walrathaltigen Rohöls; beim Erkalten trübt sich die Lösung und scheidet bei + 3° Cetylpalmitat aus. Vom walratfreien Öle löst der Alkohol 100 Teile.

Bull[6]) fand 1,72—1,77 % Glyzerin entsprechend etwa 17,5 %, nach Dunlop (siehe oben) etwa 25 % Glyzeride.

Das Döglingöl wird wie das Spermacetiöl, dem es oft zugesetzt werden soll, verwendet. Goldberg[7]) fand, daß es außerordentlich penetrationsfähig sei, und empfiehlt es lebhaft anstatt Olivenöl für Salben usw. Myronin[8]) ist eine solche Salbengrundlage aus Döglingöl, Stearinsäure, Karnaubawachs und Pottasche, die als reizlos und haltbar gerühmt wird.

172. Fischleberwachs.

Vor wenigen Jahren machte Mastbaum[9]) die Aufsehen erregende Mitteilung, daß das Unverseifbare im Dorschleberöl zum großen Teil aus Kohlenwasserstoffen besteht. Was diese Mitteilung so merkwürdig macht, ist die Tatsache, daß damit zum erstenmal das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen in irgendwie beträchtlicher Menge bei den höheren Tieren konstatiert wurde. Es war deshalb nicht verwunderlich, daß diese Angabe mit großem Mißtrauen aufgenommen wurde, aber kurz darauf kam eine Reihe Mitteilungen über die Zusammensetzung des Lebertrans verschiedener japanischer Haifischarten, wo ebenfalls größere Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe nachgewiesen wurden. Zunächst hat Tsujimoto[10]) das Ai-zamé-Öl von

1) Dunlop, J. soc. chem. ind. 1908, **27**, 63. — 2) Allen, Pharm. Jahresb. 1890, **50**, 279. — 3) Scharling, Jahresber. 1847/48, S. 567. — 4) Guldberg, l. c. — 5) In Benedikt-Ulzer, 5. Aufl. 1907, sind irrtümlich 0,40 Teile angegeben. — 6) Bull, l. c — 7) Guldberg, l. c.; Goldberg und Boeck, Apoth.-Ztg. 1894, **9**, 313; Chem.-Ztg. 1894, **18**, Rep. 123. — 8) v. Grohmann, Neue Heilmittel, Frankfurt a/M. 1907. — 9) Mastbaum, Chem.-Ztg. 1915, **39**, 889, vgl. Holde, Chem.-Ztg. 1916, **40**, 14. — 10) Tsujimoto, Journ. Ind. and Engin. Chem. 1916, **8**, 889.

Squalus Mitsukurii Jord. et Snyd. untersucht. Er fand darin 87,32 bis 90,17 % Unverseifbares und darin als Hauptmasse einen in Petroläther löslichen, ungesättigten Kohlenwasserstoff mit der Jodzahl (Hübl) 370,80—378,17, der bei Liebermanns Cholesterinprobe eine blaugrüne, dann schmutziggelbe Färbung gab. Das in Petroläther Unlösliche bestand aus sehr wenig Cholesterin (Jodzahl 187,95, Liebermann rotviolett, dann grün, gibt Niederschlag mit Digitonin), das in Äther löslich war und zu 0,09 % als freies, zu 0,46 % als verestertes Cholesterin vorhanden war.

Ein zweites solches Haifischöl, Heratsuno-zamé aus der Leber von *Deania eglantina* Jord. et Synd. gab 72,88 % Unverseifbares, das zum größten Teil in Petroläther löslich war, die Jodzahl 360,82 besaß und bei Liebermanns Reaktion erst blauviolett, dann schmutzigorange wurde. Dieses Petrolätherextrakt enthielt jedoch außer demselben Kohlenwasserstoff noch geringe Mengen freies Cholesterin, denn es gab einen geringen Niederschlag mit Digitonin. Der ätherlösliche Rückstand enthielt 0,61 % freies und 0,63 % verestertes Cholesterin.

Schon viel früher hatte jedoch derselbe Verf.[1]) bei der Untersuchung eines dritten Haifischöles, Kuruko-zamé von einem *Zameus* oder *Lepidorrhinus* ebenfalls einen hohen Gehalt an Unverseifbarem (51,13 %) mit der Jodzahl 381 gefunden, doch war diese Untersuchung nicht in Europa bekannt geworden.

In drei Proben Lebertran vom Sonnenhaifisch (*Cetorrhinus maximus* Gunn.) fand Tsujimoto[2]) wieder denselben Kohlenwasserstoff in größeren Mengen. Eine der drei Proben, die 41,92 % Unverseifbares enthielt, enthielt außerdem 10 % gesättigte Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich Isooktodekan $C_{18}H_{38}$ (Mol.-Gew. 259, Kp_{766} 296°, n_{20} 1,4395)

Dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff Squalen $C_{30}H_{50}$ (Mol.-Gew. 410,4) ist ein farbloses, fast geruchloses, stark lichtbrechendes Öl von nicht tranigem, nicht unfeinem Geschmack. Squalen ist leicht löslich in Äther, Petroläther, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Es erstarrt bei —75° zu einer wachsähnlichen Masse und siedet bei 262° bis 264° (10 mm) oder 252°—254° (bei 5 mm). D_4^{15} 0,8587, n_{20} 1,4965. Es ist optisch inaktiv, Verbrennungswärme 10,7730 cal auf 1 g. Bei der Liebermannschen Probe tritt nur eine schwache rötliche Färbung auf. Das Öl ist stark ungesättigt: Jodzahl (Wijs) 388,12 oder (Hübl) 398,70, oxydiert sich nur langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100° an der Luft. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt heftig unter Bildung einer dunkelrotbraunen Masse ein, konzentrierte Salpetersäure wirkt weniger heftig. Schwefelchlorid gab eine feste, gelbe Masse und Brom ein weißes Pulver, $C_{30}H_{50}Br_{12}$, das bei 170° sich schwärzt und bei 176°—177° zersetzt wird. Das Bromid ist nur wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Reduktion des Squalens mit Wasserstoff und Platinschwarz ergab einen gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{62}$ als farblose Flüssigkeit (D_4^{15} 0,8125, Kp_{10} 274°, erstarrt bei —80° zu einer durchscheinenden Gallerte, n_{20} 1,4525).

Chapman[3]) teilt dann mit, daß die Lebern der Spinacideen *Centro-*

1) Tsujimoto, Journ. chem. ind. Tokyo 1906, 953. — 2) Tsujimoto, Journ. Ind. and Engin. Chem. 1917, **9**, 1098. — 3) Chapman, Journ. chem. soc. 1917, **111**, 56.

phorus granulosus und *Scymnus lichia* sehr reich an einem Öl sind, das fast zu 90 % aus einem ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$ besteht. Chapman fand genau dieselben oder sehr ähnliche Kennzahlen für diesen Kohlenwasserstoff wie für das Squalen und spricht die Vermutung aus, daß er wahrscheinlich mit diesem identisch sei. Desto mehr muß es überraschen, daß er seinem Kohlenwasserstoff dann einen neuen Namen (Spinacen) beilegt. Es ist höchst wahrscheinlich, daß dieses Öl einerseits mit den alifatischen Terpenen, andererseits mit dem Cholesterin verwandt ist.

173. Walrat.

Sperma Ceti; Cetaceum; Cétine; Ambre blanc; Blanc de Valeine.

Ob man zu Zeiten Lionardo da Vincis den Walrat kannte, erscheint zweifelhaft; mit Sicherheit wurde er schon vor 1700 verwendet[1]).

Durch Abkühlen und Auspressen der beiden flüssigen Wachse Dögling- und Spermacetiöl, vorzugsweise aus dem letzteren, wird der rohe, nur selten im Handel befindliche Walrat gewonnen, der fingerdicke, gelblich durchscheinende Platten von blättrigem Gefüge und tranigem Geruch bildet.

Zur Reinigung wird der Walrat mit einer schwachen Lösung von Ätznatron gewaschen, wodurch das anhängende, flüssige Wachs verseift oder wenigstens emulgiert wird. Wenn nötig, wird die Operation wiederholt, bis das Produkt vollkommen farblos geworden ist. Zum Schluß wird es wiederholt aus Alkohol umkristallisiert; die alkoholischen Lösungen hinterlassen beim Verdunsten ein walratreiches Spermacetiöl (nach Bussy und Lecanne: Cetinelain)[2]).

Der reine Walrat kommt in 8—10 cm starken Platten in den Handel. Er ist völlig farblos, durchscheinend bis durchsichtig, von spießig-blättrigem, sehr grob kristallinischem Gefüge, schwachem, aber charakteristischem Geruch und seiden- oder perlmutterartigem Glanze. Er ist spröde, läßt sich zerreiben und fühlt sich schlüpfrig (wie Talkum), aber nicht eigentlich fettig an. Geschmolzen auf Papier gebracht, hinterläßt er einen Fettfleck.

Tabelle 114. Kennzahlen des Walrats.

	Spez. Gew.	Schmp.	Erstp.	S.-Z.	V.-Z.	J.-Z.	Kritische Lösungstemper. nach Crismer
Kebler[3])	0,905 (?) bis 0,945 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	42^0—47^0	—	0—5,17 je nach dem Alter	125,8—134,6	—	—
Dieterich[4])	0,951 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	43^0—46^0	$43{,}4^0$-$43{,}5^0$	0,474	125,4—127,9	—	—
	0,8331 $\left(\frac{98—99^0}{15^0}\right)$	46^0—49^0	—	—	—	—	—

1) Zur Geschichte des Walrates, siehe Schelenz, Chem. Ind. 1910, **33**, 421; Raehlmann, Chem.-Ztg. 1910, **34**, 317; Kirkley, Pharm. Journ. 1910, [4], **30**, 511. — 2) Seifenfabrikant 1893, **13**, 594. — 3) Lymann F. Kebler, Americ. Journ. Pharm. 1896, **68**, 7; Chem.-Ztg. 1896, **20**, Rep. 88. — 4) Dieterich, Helfenberger Annalen 1901, S. 76; 1902, S. 59; 1903, S. 52.

Tabelle 114.

	Spez. Gew.	Schmp.	Erstp.	S.-Z.	V.-Z.	J.-Z.	Kritische Lösungstemper. nach Crismer
Allen[1]. .	0,8358 $\left(\frac{60^0}{15,5^0}\right)$	49°	48°	—	128	—	—
	0,8086 $\left(\frac{98^0}{15,5^0}\right)$	—	—	—	—	—	—
Diverse:	0,943 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$ (Schaedler)[2]	43,5°—44,1° (Rüdorff)			108,1 (Becker)	nach Wijs 5,9 (Visser)[3]	117,6°
	0,839—0,842 $\left(\frac{100^0}{15^0}\right)$ (Evers)[4]	44°—44,5° (Wimmel)	43,4°—44,2° (Rüdorff)		130,6—131,4 (Henriques)		
		45° (Barfoed)					
		30,5° (Jean)[5]					

Nach dem D. A. B. 5 soll das spezifische Gewicht 0,940—0,945 betragen Nach Lucas[6]) sollten aber exakte Bestimmungen nach den verschiedensten Methoden im Mittel nur 0,895 ergeben haben. Nach Bohrisch[7]) dürfte dies jedoch viel zu niedrig sein und eine genaue Bestimmung des spezifischen Gewichtes beim Walrat im festen Zustande fast unausführbar sein: beim Erstarren geht der Walrat in kristallinischen Zustand über, wobei sich selbst in den kleinsten Kügelchen Hohlräume bilden. Es ist deshalb unmöglich, nach der Hagerschen Methode homogene Kügelchen für die Schwimmprobe herzustellen, noch gelingt es nach der Methode von Bohrisch homogene Zylinder für die Mohrsche Wage herzustellen. Bei der Untersuchung wird man deshalb jedenfalls die Bestimmung am besten bei 100° vornehmen.

Auch Dunlop[8]) hat einige Walratproben von zweifelloser Echtheit untersucht; die Proben Nr. 1 und 2 hat er selbst im Laboratorium aus echtem Spermacetiöl (Kopfware) hergestellt; sie enthalten offenbar immer noch etwas mehr Spermacetiöl als die Handelswaren, die die Proben 3—5 darstellen. Nr. 3—5 bestehen aus einem Gemisch von Kopf- und Körperware. Nr. 6 ist reines Cetylpalmitat zum Vergleich (vgl. Tabelle 115).

Walrat ist optisch inaktiv[9]), in Wasser und 90 %igen Alkohol unlöslich, in kaltem 98 %igen Alkohol, Benzol und Petroläther nur sehr wenig löslich, dagegen leicht in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und fetten, äthe-

1) Allen, Commercial org. Anal. 1886. — 2) Schaedler, Technologie der Fette, 2. Aufl., Bd. I. — 3) Visser, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1904, **8**, 419. — 4) Evers, Pharm. Ztg. 1896, **41**, 737. — 5) Jean, Journ. Pharm. et Chim. 1889, **20**, 337. — 6) Lucas, Apoth.-Ztg. 1913, **28**, 750. — 7) Bohrisch, Nach brieflicher Mitteilung. — 8) H. Dunlop, Journ. soc. chem. ind. 1908, **27**, 63. — 9) Rakusin, Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1248.

Tabelle 115. Kennzahlen versch. Walratproben nach Dunlop (l. c.)

Nr.	Schmp.	Erstp.	J.-Z. nach Wijs	V.-Z.	Freie Säure in Proz. Öl-säure	Gehalt an				
						Fettsäuren		Unverseifbarem		
						in Proz.	Schmp.	in Proz.	Schmp.	J.-Z. (Wijs)
1	41,0°—41,5°	41,0°	—	129,0	0	49,8	32°—33°	54,2	46,0°—46,5°	—
2	41,0°—42,0°	—	9,3	129,0	0	—	—	53,2	45,5°—46,0°	6,4
3	44,0°—44,5°	44,0°	7,2	120,6	0	50,6	39,5°—40°	53,0	47,0°—47,5°	4,3
4	45,6°—46,0°	45,7°	5,3	121,8	0,10	—	—	51,6	47,5°—48,0°	3,4
5	45,0°—45,5°	45,0°	5,5	120,6	0,24	—	—	—	47,5°—48,0°	3,6
6	52,5°	—	—	116,8	0	53,3	62,0°	50,4	50,0°	0

rischen Ölen. In konzentrierter Salpetersäure soll der Walrat sich auflösen und beim baldigen Verdünnen mit Wasser vollkommen unverändert wieder ausfallen. Beim Kochen mit wässeriger Ammoniaklösung bildet er eine sehr beständige Emulsion, die auch nach dem Erkalten und Verdünnen bestehen bleibt und sich erst nach Neutralisieren des Ammoniaks trennt. Durch Kochen mit wässerigen Lösungen von Alkalien oder deren Carbonaten wird der Walrat ebenfalls ohne Verseifung emulgiert, dagegen wird er leicht von alkoholischen Alkalien in der Wärme verseift; beim Verdünnen der Seifenlösung mit Wasser scheiden sich die Wachsalkohole ab.

Die von der deutschen Pharmakopöe verlangte Löslichkeitsprobe gelingt auch bei sicher reinem Walrat nur mit absolutem Alkohol. Die Viskosität beträgt nach Fabris[1]) im Ostwaldschen Apparat 6,70—7,42 bei 3 g Walrat von 100°.

Der gereinigte Walrat besteht hauptsächlich aus Palmitinsäurecetylester[2]) nebst Ester von Laurin-, Myristin- und Stearinsäure mit den entsprechenden Alkoholen: Lauryl-, Myristyl- und Stearylalkohol, sowie geringen Mengen des Esters von einer ungesättigten, hochmolekularen Cetinelaïnsäure mit Cetylalkohol.

Der Walrat ist fast unzersetzt destillierbar, bei wiederholter Destillation findet allmählich eine geringe Zersetzung statt, wobei ein dem Walratöle ähnliches, Ölsäure und „Margarinsäure“ enthaltendes, gelbes Öl, ferner essigsäurehaltiges Wasser und ein kohliger Rückstand entstehen[3]).

Fälschungen. Durch seine ausgeprägte Kristallstruktur, Durchsichtigkeit und Schlüpfrigkeit ist der Walrat so scharf gekennzeichnet, daß Verfälschungen kaum möglich sind. Angeblich soll jedoch hierzu Stearinsäure verwendet werden, zu deren schnellem Nachweis verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden sind. So soll man[4]) die Probe mit Ammoniak in einer Porzellanschale schmelzen, einige Augenblicke durchrühren, erkalten lassen und den Fettkuchen abheben: beim Ansäuern der untenstehenden ammoniakalischen Lösung scheidet sich dann die Stearinsäure ab. Die Pharm. Nederl. IV. schreibt vor, 2 g Walrat mit 10 ccm Ammoniak eine Minute lang zu erwärmen und gut durchzuschütteln: nach Erkalten wird die Stearinsäure durch Zusatz von Salzsäure ausgeschieden. Hirschsohn[5]) will Stearinsäure nachweisen, indem er die 10%ige Lösung des Walrats in Petroläther — trübe Lösung deutet auf Verunreinigungen! — mit dem gleichen Volumen Kupferacetatlösung schüttelt, wobei schon 2% Stearinsäure eine Grünfärbung des Petroläthers bewirken sollen. Nach Berg trifft diese An-

1) Fabris, Staz. sperim. agrar. ital. 1915, **48**, 595. — 2) Heintz, Ann. **92**, 291. — 3) Bussy u. Lecanne, siehe Seifenfabrikant 1893, **13**, 594. — 4) Pharm. Centralh. 1906, **47**, 234. — 5) Hirschsohn, Pharm. Ztschr. f. Rußl. 1897, S. 161; Pharm. Centralh. 1897, **38**, 283.

gabe jedoch nicht zu. Am besten wird man wohl die Fehlingsche Probe vornehmen; diese im Verein mit einer Bestimmung der Säurezahl muß auch über die Anwesenheit geringer Mengen Stearinsäure Aufschluß geben.

Nach Bohrisch[1]) ist das Walrat außerordentlich leicht verseifbar, weshalb er für die Verseifungsprobe folgende Ausführung vorschlägt: 2 g Walrat werden in 20 ccm Benzin gelöst, mit 5 ccm absolutem Alkohol versetzt und mit halbnormaler, alkoholischer Kalilauge gegen Phenolphthaleïn neutralisiert. Man erhält so die Säurezahl. Darauf werden 20 ccm n/2 alkoholische Kalilauge zugesetzt und die Mischung gut verschlossen 24 Stunden kalt stehen gelassen. Nach dieser Zeit titriert man mit halbnormaler Salzsäure zurück und erfährt so die Esterzahl.

Eine übrigens sehr unwahrscheinliche Verfälschung mit Talg oder anderen Fetten verrät sich bei der Bestimmung der Jodzahl, größere Zusätze erhöhen die Verseifungszahl und verändern sofort die physikalischen Eigenschaften stark.

Handel. England und Nordamerika bringen die größten Mengen Walrat in den Handel, die beste, schön weiße und hochschmelzende Handelsware ist jedoch die französische. Am schlechtesten ist die amerikanische Ware, die graugelb und weich bis fast schmierend ist und noch viel Walratöl enthält. Guter, reiner Walrat (Pharmakopöeware) kostet (1908) etwa 280—285 M pro 100 kg.

Verwendung. Der Walrat ist hochgeschätzt als Material für Kerzen, die gut aussehen und hell und sehr gleichmäßig brennen, weshalb auch die englische Normalkerze für Lichtmessungen aus Walrat hergestellt wurde. Weiter wird der Walrat zu einer Menge technischer Spezialitäten verwendet, als Appreturmittel, Salben, Seifen usw. Medizinisch dient der Walrat als Konstituens für Salben u. ä. und in der inneren Medizin als schmerzstillendes Mittel (Leniens) bei Darmkatarrhen, Durchfällen, Husten usw. Technisch interessant ist, daß nach dem D. R. P. Nr. 145413 vom 22. April 1902 (s. a. Zus.-Pat. Nr. 147757 vom 25. Sept. 1902) die fermentative Fettspaltung mittels der entölten Rizinussamen auch beim Walrat durchführbar sein soll.

Als Kuriosum sei auf einen wie ein Aprilscherz wirkenden Artikel in der Chem.-Ztg.[2]) verwiesen, wonach beim Verseifen von Walrat in Anwesenheit von Mineralölen diese in Fettalkohole und weiter in Fettsäuren übergehen sollen.

174. Eissturmvogelöl.

Mutton bird oil.

In der Nasenhöhle des von Fischen lebenden Eissturmvogels (*Aestrelata Lessoni*) wird ein Öl abgesondert, das teils aus den Nasenlöchern fortfließt, teils nach hinten hinunterfließt und sich im Magen des Vogels ansammelt. L. Hewgill Smith[3]) fand bei der Untersuchung des aus dem Magen gewonnenen Öles $D^{15,5}$ 0,8819—0,8858, Jodzahl (Wijs) 71,0, V.-Z. 125,9, Unverseifbares 36,88 %. Alkohole vom Schmp. 30,5°—31,5°; Glyceride fehlten. Das Körperfett des Vogels enthielt dagegen nur 1,76 bis 2 % Unverseifbares.

1) Bohrisch, Nach brieflicher Mitteilung. — 2) G. Reale, Chem.-Ztg. 1904, **28**, 242. — 3) Smith, Journ. soc. chem. ind. 1911, **30**, 405.

175. Wachs des Bürzeldrüsensekrets.

Die Bürzeldrüse einer Gans lieferte nach de Jonge[1]) 2,4 g, die einer Wildente durchschnittlich nur 0,8 g Sekret. Es ist dem Schweißfett der Säugetiere sehr ähnlich, die Zusammensetzung ist folgende:

Tabelle 116. Zusammensetzung des Bürzeldrüsensekrets.

	Sekret	
	von Gänsen Proz.	von wilden Enten Proz.
Wasser	60,8	58,5
Asche, lösliche	0,37	0,9
„ unlösliche	0,34	0,17
In Wasser lösliche Extraktivstoffe	0,75	1,1
Eiweiß und Nukleïne	18,0	12,8
In Alkohol Lösliches	1,1	1,8
In absolutem Äther Lösliches	18,7	24,7

Im Ätherextrakt wurde bestimmt:

	Sekret	
	von Gänsen Proz.	von wilden Enten Proz.
Cetylalkohol (vergl. aber unten)	7,4	10,4
Ölsäure	5,6	—
Niedere Fettsäuren	0,37	1,5
Lecithin	0,23	—

Zucker und Harnstoff konnten nicht nachgewiesen werden.

Röhmann[2]) zerlegte das Sekret in einen nur in stark verdünntem Alkohol löslichen, einen in Äther und in Chloroform löslichen und einen nur in Chloroform löslichen Anteil. Dieser letzte Teil, der etwa 18—22 % vom Sekret ausmacht, sowie der erste Teil, der die Eiweißstoffe, eventuell Seifen usw. enthielt, wurde nicht weiter untersucht. Das in Äther und in Chloroform lösliche Öl war gelb bis bernsteinfarben, neutral und schied beim Stehen einen festen Körper ab. de Jonge und Röhmann fanden merkwürdigerweise keine Cholesterine noch deren Ester. Das Öl enthält nur wenig Glyzeride und besteht in der Hauptmenge aus Estern des auch im Walrat vorkommenden Oktadecylalkohols $C_{18}H_{38}O$, wie de Jonge annahm. Der Alkohol schmolz bei 58,5° (unkorr.) und macht etwa 40—45 % vom Ätherextrakte aus. Er ist hauptsächlich an Ölsäure gebunden, daneben wurde noch Caprylsäure in geringen Mengen gefunden. Von festen Fettsäuren vermutet Röhmann noch Palmitinsäure, Stearinsäure und optisch aktive Isomere der Laurin- und der Myristinsäure, die jedoch nicht rein isoliert wurden.

Černy[3]) fand im Extrakt von Hühner- und Gänsefedern nach Umkristallisation aus Chloroform eine je nach der Darstellung bei 65°—77° schmelzende, weiße, kristallinische Masse mit 0,4—1,0 % Asche. Er konnte darin Stearin-, Palmitin-, wahrscheinlich auch Öl- und Elaïdinsäureester von Cetyl- und Oktadecylalkohol nachweisen, wonach offenbar

1) de Jonge, Ztschr. f. physiol. Chem. 1879, **3**, 225. — 2) Röhmann, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1904, **5**, 110. — 3) Černy, Ztschr. f. physiol. Chem. 1909, **62**, 296.

Bürzeldrüsensekret vorlag. Entgegen den Angaben von Drechsel enthielten diese Extrakte keine organischen Siliciumverbindungen.

Die interessanten Versuche Röhmanns über die Entstehung des Fettwachses in der Bürzeldrüse zeigten, daß das Sekret auch bei ausschließlicher Ernährung mit entfettetem Gerstenschrot entsteht; es muß also aus Kohlehydraten gebildet werden. Jedoch kann der Organismus des Tieres auch fertig gebildetes Fett hierfür verwenden, denn beim Verabreichen von Sesamöl gab das Wachsfett die Baudouinsche Sesamölreaktion. Ein Entstehen durch „fettige Degeneration", wie de Jonge annahm, ist also ausgeschlossen, wie man auch sonst in der Pathologie immer mehr zu der Anschauung neigt, daß die sog. „fettige Degeneration" nicht in einem Übergang der Eiweißstoffe in Fett, sondern einfach in Zwischenlagerung von anderswo erzeugtem Fett bestehe. Röhmann meint übrigens, daß der Oktadecylalkohol wahrscheinlich durch Reduktion der Fettsäuren entstanden sei.

176. Askaridenwachs.

Der im menschlichen Darm lebende Spulwurm, *Ascaris lumbricoides*, und dessen großköpfiger Verwandter, *A. megalocephala*, enthalten ziemlich viel (10,88 %) Fett, das nach Flury[1]) nicht weniger als 24,72 % Unverseifbares enthält. Das Unverseifbare ist weder ein Cholesterin noch ein Cholesterinester und wird als Ascarylalkohol bezeichnet: $C_{32}H_{46}O_4$ Schmp. 83°. Die feinfaserigen Wärzchen sind doppeltbrechend mit Aggregatpolarisation, leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform und Eisessig; letztere Lösung gibt mit konz. Schwefelsäure eine gallertartige Trübung und braunrote Färbung. Die Substanz wird durch Kalilauge ebensowenig wie durch Natriumalkoholat verändert, entwickelt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus akroleïnartig riechende Dämpfe und gibt mit Brom ein feinkristallinisches Derivat, das bei 89°—90° unter Zersetzung schmilzt.

b) Cholesterinwachse.

177. Wollfett.

A. Zusammensetzung und Analyse.

Von Professor Dr. W. Herbig.

Wool-fat; Wool-grease; Suint.

1. Geschichte des Wollfettes.

Die Gewinnung und Verwendung des Wollfettes ist schon im Altertum bekannt gewesen. In seiner Materia medica beschreibt Dioscorides ein ziemlich umständliches Herstellungsverfahren. Cajus Plinius Secundus berichtet im 29. Buche seiner Naturgeschichte, dieser zur Zeit Christi Geburt einzig dastehenden Enzyklopädie der Naturwissenschaften, über das von der Wolle gewonnene Fett, welches er für sehr nützlich bei Augenentzündungen und Verhärtungen in den Augenlidern erklärt. Die Stelle lautet nach einer von

1) Flury, Arch. Exper. Pathol. u. Pharmakol. 1912, **67**, 275.

C. G. Wittstein[1]) verfaßten Übersetzung: „Das beste Oesipum liefern die attischen Schafe. Man erhält es auf verschiedene Weise, am besten so, daß man die Wolle an den geeigneten Körperteilen ausrauft oder bei der Schur allen Schmutz sogleich sammelt, in einem kupfernen Kessel langsam erhitzt, wieder erkalten läßt, das obenauf schwimmende Fett in ein irdenes Gefäß tut, den Rückstand abermals kocht, das wiederum abgeschiedene Fett dem vorigen hinzufügt, alles Fett mit kaltem Wasser wäscht, in einem leinenen Sack sammelt und endlich so lange der Sonne aussetzt, bis es weiß und durchscheinend geworden ist. Man bewahrt es in einer zinnernen Büchse auf; es ist untadelhaft, sobald es den üblen Geruch des rohen Schmutzes besitzt und beim Reiben mit Wasser in der Hand nicht flüssig, sondern weiß wie Bleiweiß wird".

Trotz seines widerlichen Geruchs behauptete sich das Oesipum bis in das Jahr 1817 in einzelnen Pharmakopöen, so z. B. findet es sich in der spanischen Pharmakopöe von 1817[2]). Es verdankte dieses seiner vorzüglichen Heilkraft gegen Hautausschläge, Geschwüre und Flechtenbildungen. Über die Erzeugung und Verwendung des Wollfettes sind uns auch aus dem Mittelalter Nachrichten zugekommen, so beschreibt die Kölner Pharmakopöe vom Jahre 1568[3]) eine Gewinnungsmethode des Fettes.

Im Ansehen stand das Wollfett bis Ende des 17. Jahrhunderts. Man kann aber sagen, daß es von der Mitte des 18. Jahrhunderts bis Mitte des 19. Jahrhunderts tatsächlich in der Literatur verschollen gewesen ist. Chevreuil studierte 1856 seine nähere Zusammensetzung, und 1867 wurde die Aufmerksamkeit auf die technische Bedeutung der Abfallfette, darunter auch auf das Wollfett, durch die Arbeit von Dr. Hermann Vohl[4]) „Über die Abscheidung und Benutzung der Fette aus den Seifenwässern der Tuch- bzw. Wollwarenfabriken, der Seideschälanstalten, Türkischrot-Färbereien und der in den Leimsiedereien abfallenden Kalkseifen" gelenkt. Hartmann gab 1868 nähere Mitteilungen über die Zusammensetzung des Wollfettes. O. Braun beschäftigte sich mit der Reinigung des Fettes und Liebreich wies auf seine große Bedeutung in therapeutischer Hinsicht hin. Die Herstellung des Lanolins und der gereinigten Wollfettpräparate als Produkte der Großindustrie ist namentlich den Firmen Benno Jaffé und Darmstädter in Martinikenfelde und der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen zu verdanken. Über die frühere Benennung, Darstellung, die kosmetische und medizinische Verwendung dieses Produkts aus der schweißigen, nicht entfetteten Wolle der Schafe berichtet uns eine interessante Studie von Th. Husemann[5]). Danach war die Verwendung des Fettes zur Zeit des Kaisers Augustus (Ovid, Celsus) allgemein üblich; es bildete sogar einen nicht unbedeutenden Handelsartikel. Unsicher sind die Angaben über die Existenz und den medizinischen Gebrauch bei den Hellenen um 450—400 v. Chr., da die vermeintlich dafür sprechenden Stellen griechischer Schriftsteller (Herodot, Hippokrates, Aristophanes) sich auf Schweißwolle (ἔρια οἰσυπηρά), nicht aber auf das Wollfett beziehen, neben welchem die dieses Fett enthaltende Wolle in späterer Zeit (Galen, Aretaeus, Alexander von Tralles) viel gebraucht wurde. Dem medizinischen Gebrauche lag im Altertum nicht der Gedanke zugrunde, die Bereitung weißer Salben mittels Emulsionierung von Wollfett mit Wasser

1) Wittstein, Chem. Industrie 1894, **17**, 149. — 2) Husemann, Seifenfabr. 1897, S. 861. — 3) Vulpius Arch. Pharm. 1888, S. 489. — 4) Dinglers p. J. 1867, **185**, 465. — 5) Husemann, Seifenfabrikant 1897, **17**, 860. Referat.

zu erzeugen, sondern die schon von Dioskorides und Plinius erwähnte Tatsache, daß das Wollfett beim Verreiben mit Wasser weiß wird, wurde nur zur Erkennung seiner Identität, nicht aber zu pharmakotaktischen Zwecken benutzt. Die Bereitungsverfahren der verschiedenen im Altertum und Mittelalter gebräuchlichen Wollfettpräparate von den Zeiten des Celsus an bis zum 2. Dezennium des 19. Jahrhunderts lassen das in dem Produkte vielleicht vorhandene Wasser ganz irrelevant erscheinen, und zwar nicht allein bei den vorzugsweise gebrauchten Pflastern und Ceraten (Enneapharmacon; Tetrapharmacon, Ceratum oesypatum Galeni und Philagrii, Diachylon magnum), sondern auch bei den weicheren Formen, namentlich dem in der gynäkologischen Praxis viel verwendeten Pessi (Soranus, Muscio, Paulus v. Aegina) und den als Acopa bezeichneten Einreibungen der Alten bei Muskelanstrengungen (Demokrates, Galen). Für die medizinische Verwendung in alter Zeit war nur maßgebend der Glaube, daß das Fett der Schafwolle bei ganz bestimmten Krankheiten besondere Heilwirkungen habe. Die Indikationen für die medizinische Verwendung sind zum großen Teile nicht auf die Erkenntnis von Wirkungen des allein angewendeten Wollproduktes basiert, sondern auf die Wirkung der Arzneiformen, in denen man dies verwandte. Die bei der Benutzung zu den sogenannten Acopa hervortretenden Heilwirkungen bei Muskelanstrengungen und Rheumatismus waren nicht spezifische Effekte des Wollfettes, sondern der bei der Applikation des Acopons ausgeübten Massage. Bei der Einwirkung auf den Uterus kam das Wollfett des Pessus weniger in Betracht als das Pessarium, auf welchem es eingeführt wurde. Die merkwürdigen Wirkungen auf die Konzeption, die man im Mittelalter dem Wollfett beilegt, die Effekte bei Syphilis, die man im 16. Jahrhundert konstatiert haben wollte, sind mehr dem gläubigen Gemüt der damaligen Ärzte zugute zu halten. Zweifellos war das Wollfett, das zur Zeit der ersten römischen Cäsaren im Handel vorkam, besonders das geschätzteste von Attika, obschon es nach dem Darstellungsverfahren weder weiß noch neutral sein konnte und wahrscheinlich nur selten ganz frei von Verunreinigungen war, doch weit besser als die im Mittelalter und die im 16., 17. und 18. Jahrhundert in die Apotheken gelangenden Präparate, die gegen Ende des 16. Jahrhunderts geradezu als stinkend bezeichnet wurden. In dieser Verschlechterung hat man wohl den hauptsächlichsten Grund des Verschwindens des Wollfettes aus dem Arzneischatz zu erblicken. Mesuë jun. suchte durch ein von der damaligen Darstellung wesentlich abweichendes und dieses vereinfachendes Verfahren die Bereitung aus den Händen der Schafhirten in die der Apotheker zu verlegen, ohne damit die Herstellung eines geeigneten Präparats zu erreichen. Die Wiedereinführung der Dioskoridischen Bereitungsvorschrift durch die Pharmakopöen des 16. Jahrhunderts bürdete den Apothekern große Mühe und Verdrießlichkeit auf und führte zu einem energischen Protest Zwelfers in der Pharmacopoea Augustana reformata gegen die Beibehaltung des Mittels in den Arzneibüchern. Nichtsdestoweniger hat sich das Produkt, im wesentlichen nach der Mesuëschen[1]) Vorschrift bereitet, länger gehalten, als man bisher annahm, indem es noch in der spanischen Pharmakopöe von 1817 sich findet, und zwar wegen der darin enthaltenen, eine vereinfachte Formel des Emplastrum diachylon magnum bildenden Vorschrift zum Emplastrum oxydi plumbi mucilaginosum. In Frankreich führte der Codex medicamen-

1) Leider ist diese Vorschrift in der zugänglichen Literatur nicht angegeben.

tarius noch 1758 das Wollfett als l'oesipi unter den Simplicia auf. Will man für das als Vorläufer des Lanolins anzusehende Wollfettprodukt einen klassischen Namen verwenden, so ist die lateinische Form Oesypum zu bevorzugen. Die Form Oesypus ist von den Ärzten des 16. Jahrhunderts dem Griechischen οἴσυπος nachgebildet worden. Die Form Hyssopus, mit welcher das Mittel in den Offizinen gewöhnlich belegt wurde, wobei man, um das Wollfett von dem Kraut Isop zu unterscheiden, dieses als „siccus", jenes als „humidus" bezeichnete, wurde bereits von Plinius und später von anderen griechischen und römischen Autoren gebraucht. Sie stammt nicht von den Arabern, sondern ging von den Griechen an die arabischen Autoren über.

2. Eigenschaften und Zusammensetzung des Wollfettes.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Wollfettes wechseln außerordentlich je nach der Darstellungsweise des Wollfettes, je nachdem das Fett der Wolle durch Fettlösungsmittel (Äther, Benzin, CCl_4) oder durch Waschen der Wolle mit Seifenlösungen entzogen wird, ferner aber auch nach der Provenienz der Wolle, denn nicht nur die Wolle selbst, sondern auch das darin enthaltene Fett hängen in ihrer Zusammensetzung von der Rasse des Tieres, von der Bodenbeschaffenheit und den klimatischen Verhältnissen des Landes ab. Märker und Schulze[1]), Schulze und Barbieri[2]) teilen darüber folgende Analysen mit.

Tabelle 117. Zusammensetzung des Wollfettes.

	I. Wolle eines in der Ebene gezogenen Schafes Proz.	II. Wolle des Vollblut-Rambouillet-schafes Proz.	III. Pechschweiß-wolle Proz.
Feuchtigkeit	23,5	12,3	13,3
Wollfett	7,2	14,7	34,2
Löslich in Wasser (Wollschweiß)	21,1	21,8	9,8
Löslich in Alkohol	0,35	0,55	0,89
Löslich in verdünnter HCl	1,5	5,64	1,4
Löslich in Äther u. Alkohol	0,3	0,6	—
Reine Wollfaser	43,2	20,8	32,1
Unlösliche Verunreinigungen	2,9[3])	23,6	8,4

Schulze und Barbieri vergleichen die Zusammensetzung der gewöhnlichen Wolle mit der sogenannten Pechschweißwolle. Der Name Pechschweißwolle rührt von der Eigenschaft dieser Wolle her, im ungewaschenen Zustand sich klebrig anzufühlen. Die Pechschweißwolle enthält beträchtlich mehr Fett aber weniger Wollschweiß (in warmem Wasser lösliche Bestandteile) als die anderen Wollen. Nach Ansicht der genannten Forscher bewirken die in der Rohwolle enthaltenen Seifen bei der Flußwäsche eine Ablösung des Fettes und des Schmutzes, während bei der Pechschweißwolle, entsprechend dem geringeren Gehalt an Wollschweiß, Fett und Schmutz nur unvollständig bei der Flußwäsche entfernt werden. Nach Ed. Heiden[4]) ergab die Analyse einer Merinowolle.

1) Schulze u. Märker, J. f. prakt. Chem., 1869, **108**, 193. — 2) Schulze u. Barbieri, J. f. Landwirtschaft 1879, S. 125. — 3) Der Schmutzgehalt ist hier geringer, weil die Tiere Fütterungsversuche halber in geschlossenen Räumen gehalten wurden. — 4) Heiden, Wagners Jahresbericht 1867, S. 555.

Sand	1,92 %
Wasser	10,44 %
Fett	27,02 %
Wolle	59,59 %
Asche	1,03 %

Das äußere Aussehen des mittels Äther aus der Rohwolle gewinnbaren Wollfettes ist sehr verschieden. Nach Angabe von Schulze[1]) hinterbleibt das Wollfett nach dem Verdunsten der ätherischen Fettlösung als eine grünlichgelbe oder dunkelgelbe schon unter 50° schmelzende Masse. Das Wollvlies grobwolliger Schafe enthält 7—12 %, dasjenige feinwolliger Schafe 20—30 %, ausnahmsweise bis 60 %. Man unterscheidet nach Rohde (Das Wollhaar S. 57) ein schwerflüssiges und ein leichtflüssiges, mehr ölartiges Wollfett. Letzteres findet sich in Form kleiner Fetttröpfchen, welche am Wollhaar hängen; das schwerflüssige Fett soll mehr pechartig sein und findet sich im Wollvliese in Form von erhärteten Klümpchen vor. Das leichtflüssige Fett kommt besonders bei Landschafen und den Elektorals, das schwerflüssige bei den Negrettis vor. Nach Märker und Schulze wird der Fettgehalt der Wolle durch Extraktion mit Äther bestimmt. Die ätherische Fettlösung nimmt aber einen Teil der im Schweiß vorhandenen fettsauren Salze auf, wodurch die Bestimmung des Gehalts an reinem Wollfett in der Rohwolle nicht ganz genau wird. Durch Behandlung der Rohwolle mit Wasser vor der Ätherextraktion gelang es Hartmann, durch die gebildete Seifenfettemulsion die Wolle in ihrem eigenen Schweiß zu entfetten. Märker und Schulze konnten bei einer etwa 7 % Fett enthaltenden Rohwolle durch vorherige Behandlung mit Wasser bei Zimmertemperatur 1/3 des Fettes herauslösen, der Rest wurde durch Ätherextraktion der mit Wasser behandelten und dann getrockneten Rohwolle erhalten. Hartmann wiederum konnte bei einer anderen Rohwolle durch direkte Extraktion mit Äther nahezu das gesamte, darin enthaltene Wollfett bis auf eine kleine, zurückbleibende Menge gewinnen. Aus diesen Angaben ist ersichtlich, daß die verschiedenen Rohwollen sich in bezug auf die Herauslösung des Fettes ganz verschieden verhalten. Richtige Zahlen über den Fettgehalt der Rohwolle sind nach alledem nur so zu erhalten, daß man dieselben mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung durch Ausschütteln mit Wasser von den mitgelösten fettsauren Alkalien befreit. Die Bestimmung des Wollfettes in Rohwollen wurde dann später von Herbig[2]) an vier verschiedenen Wollsorten vorgenommen. Sie ergab:

		nach Abzug der mitgelösten fettsauren Alkalien
Rohwolle aus Neuseeland	16,6 % Fett	16,1 % Wollfett
„ vom australischen Festland	16 % „	15,2 % „
„ aus Südamerika (Buenos Aires)	13,2 % „	12,4 % „
„ aus Rußland (Schweißwolle)	6,6 % „	5,04 % „

Das Wollfett aus Neuseelandwolle ist frisch bereitet ziemlich weich, wird aber beim Stehen beträchtlich härter. Der spezifische Wollfettgeruch trat hier fast ganz zurück. Der Geruch war fast angenehm aromatisch zu nennen. Die Farbe des erstarrten Fettes war schön gelbbraun. Das Wollfett aus australischer Festlandwolle war gelbbraun, dunkler wie das vorhergenannte. Das Fett war selbst nach einem Jahre noch ziemlich weich. Das

1) Schulze, J.f.prakt.Chem.1869, **108**, 193. — 2) Herbig, Dinglers p.J.1894, **292**, 42 u. 66.

Wollfett aus amerikanischer Wolle hat eine olivengelbgrünliche Farbe bei 20^{0} ist das Fett ziemlich hart und ist im Geruch den obigen Fetten ähnlich. Die rohe Wolle war bedeutend schmutziger als die beiden oben genannten und fühlte sich viel weniger fettig an als diese. Das Wollfett aus der langfasrigen, russischen Schweißwolle zeigte eine dunkel schmutzigbraune Farbe, einen unangenehmen Geruch und war bei 20^{0} noch weich. Die Rohwolle unterschied sich schon äußerlich von den anderen Wollen dadurch, daß die rotgelben Stellen, welche den ersten beiden Wollen eine charakteristische Färbung verliehen, hier vertreten sind durch schwarze, klumpige Zusammenballungen, die die Hauptmasse des Fettes enthielten. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung solcher aus Rohwollen selbst dargestellten Wollfette müssen sich nun von den im großen hergestellten Wollfetten und Wollfettpräparaten ganz charakteristisch unterscheiden, sobald zur Entfernung des Wollfettes aus der Rohwolle Seifenlösungen, wie das ja heute in Deutschland wohl in der Hauptsache ausschließlich geschieht, angewendet worden sind. Denn bei der Abscheidung des Fettes aus den Seifenwollfettlösungen durch Mineralsäure werden die Fettsäuren der Seifen mit in das technische Wollfett eingehen und man erhält dann, wenn nicht die Seifenfettsäuren mittels besonderen Verfahrens vom eigentlichen Wollfett getrennt werden, Wollfette, welche sich namentlich durch eine hohe Säurezahl auszeichnen und Fettsäuren enthalten, die sich sonst im eigentlichen Wollfett überhaupt nicht oder nur in sehr geringer Menge vorfinden.

Man ersieht dieses am besten aus folgender Zusammenstellung von Säurezahlen einzelner Wollfettproben.

Tabelle 118. Säurezahlen verschiedener Wollfettproben.

	Säurezahl	Autor
1. Wollfett aus Neuseelandwolle	14,3	Herbig[1])
2. „ australischer Wolle	15,5	„
3. „ Buenos Aires	13,2	„
4. „ russischer Schweißwolle	13,9	„
5. Wollfett, technisches	49,5	v. Cochenhausen[2])
6. „ I	2,0	„ [3])
7. „ II	3,7	„
8. „ III	10,3	„
9. Adeps lanae	0,7	„
10. „	0,9	„
11. Lanolinum anhydricum	1,8	„
12. Neutrales Wollfett	0,8	Schmitz-Dumont[4])
13. „	0,9	„
14. Gereinigtes Wollfett	0,7	Utz[5])
15. „	0,3	„
16. „	0,4	„
17. „	0,3	„
18. Rohes Wollfett	10,6	„
19. Neutrales Wollfett	2,8	Päßler[6])
20. „	2,7	„
21. Wollfettwachs, englisches	53,2	K. Dieterich[7])
22. „ deutsches	137,2	„
23. „ „	139—140	„
24. „ belgisches	84	„
25. „ „	92—93	„

1) Herbig, Dinglers p. J. 1894, **292**, 91. — 2) v. Cochenhausen, Dinglers p. J. 1894, **292**, 114. — 3) v. Cochenhausen, Dinglers p. J. 1896, **299**, 233, 256. — 4) Schmitz-

Wollfett I, II und III sind aus Wollwaschwässern durch Fällen mit $CaCl_2$ und Extrahieren der trocknen Ca-Salze mit Aceton erhalten worden, I, leicht löslich, 70 % der gesamten Wollfettmenge, II, 20 %, III, das am schwersten Lösliche = 10 % der Wollfettmenge.

Wenn also die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Wollfettes betrachtet werden sollen, wird man nur solche Präparate verwenden können, die direkt aus Rohwolle, unter Entfernung des etwa mitgelösten Wollschweißes, durch Extraktion mit eigentlichen Fettlösungsmitteln gewonnen worden sind. Inwieweit dieser Forderung von denjenigen Autoren nachgekommen worden ist, welche sich mit der Erforschung der Zusammensetzung des Wollfettes befaßt haben, ist aus den Publikationen nicht immer klar zu erkennen. Wie wir hier bei den Säurezahlen ganz beträchtliche Abweichungen bei den einzelnen Präparaten sehen, so werden sich dann auch bei der Besprechung der übrigen physikalischen und chemischen Kennzahlen der Wollfette Differenzen ergeben, deren Größe unter Umständen recht wechselnd ist.

Handelsmarken.

Das Wollfett zeigt als Rohwollfett eine dunkelbraune bis grünlichgelbbraune Farbe und besitzt den charakteristischen Bocksgeruch, während die gereinigten Wollfettpräparate von hellgelber Farbe und nahezu geruchlos sind. Diese gereinigten Wollfette [1]) kommen unter verschiedenen Namen im Handel vor. Handelsmarken. Die Wollwäscherei Döhren bei Hannover bringt als neutrale Wollfette (Adeps lanae) folgende Marken: Adeps lanae puriss. „Vellolin", Adeps lanae Döhren zu pharmazeutischen und kosmetischen Zwecken, Adeps lanae anhydricum S. zur Seifenfabrikation und die neutralen Wollfette A B C zu technischen Zwecken, für Lederfabrikation usw. Die Norddeutsche Wollkämmerei Delmenhorst bringt als Lederschmieren Coriolan I und II und Fremulan; ferner Alapurin (Adeps lanae puriss. N. W. K.), Adeps lanae N. W. K., Adeps lanae N. W. K. cum aqua für medizinische, pharmazeutische und kosmetische Zwecke, Adeps lanae technic. für Toiletteseifen und Veterinärpräparate Neutralwollfett I und II, Wollfettsäure für Zuckerfabriken, Gerbereien, Lederfabriken und Seifenfabriken, sowie zu Maschinen- und Zylinderschmierzwecken. Die Lanolinfabrik Benno Jaffé & Darmstädter in Martinikenfelde; Lanolinum puriss. Liebreich, Lanolinum anhydricum, Adeps lanae B I D, Adeps lanae B I D cum aqua., Lanolin-Toilettecreme, Lanolinhuffett, Lanolinlederfett. Die Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei (A. G.) Bremen — die Wollfettfabrik liegt in Delmenhorst — bringt verschiedene Wollfettpräparate für medizinische und technische Zwecke in den Handel — Fabrikmarke: ein Bock und zahlreiche Wortmarken [2]).

Aufnahmefähigkeit für Wasser.

Die wertvollste Eigenschaft des Wollfettes und seiner Präparate, die für seine jetzige Verwendung in der Medizin und Kosmetik ausschlaggebend gewesen ist, ist die Wasseraufnahmefähigkeit, so daß dem Wollfett auf leichte Weise Medikamente in wässriger Lösung einverleibt werden können. Während z. B andere Salbenkörper wie Vaseline nur 4 %, Schweineschmalz 15 %, Butter

Dumont, Dinglers p. J. 1895, **296**, 210. — 5) Utz, Chem. Rev. 1906, **13**, 275. — 6) Päßler, Deutsche Gerberzeitung 1896. Über Neutralwollfette und deren Verwendung in der Lederindustrie. — 7) Dieterich, Chem. Rev. 1904, **11**, 233.

1) Donath u. Margosches, Das Wollfett, S. 89. — 2) Die Wortzeichen Lanolin und Lanolinum sind gelöscht worden (Chem.-Ztg. 1900, **24**, 306).

165 %, nimmt das Wollfett mehr als das doppelte seines Gewichts an Wasser auf, ohne dadurch größere Neigung zum Ranzigwerden zu zeigen. Kupffender[1]) bestimmte die Aufnahmefähigkeit für Wasser vom Adeps lanae und Lanolinum anhydricum. 100 g Adeps lanae nahmen 240 g, 100 g Lanolinum anhydricum 210 g Wasser auf. Beim Kneten des Wollfettes mit Wasser wird die Farbe weiß, bzw. gelblich. Knetet man bis zur Grenze der Wasseraufnahmefähigkeit, so behält die Masse zwar eine homogene, salbenartige Beschaffenheit, aber die Geschmeidigkeit, Zähigkeit und die fadenziehenden Eigenschaften des Präparates werden dann geringer.

Bei Zusatz von 20 % Vaseline zu den gesättigten Mischungen nehmen diese wieder eine zarte, feine, cremeartige Beschaffenheit an und in bemerkenswerter Weise wird dadurch die Wasseraufnahmefähigkeit um 10 % erhöht. Läßt man die mit Wasser behandelten Präparate an der Luft stehen, oder erwärmt dieselben, so färben sie sich gelb ev. braun und beim Schmelzen scheidet sich das Fett völlig vom Wasser.

Über die Hydrophilie des Wollfetts und über Eucerin, eine neue, aus Wollfett dargestellte Salbengrundlage, wurden von P. G. Unna[2]) interessante Mitteilungen veröffentlicht.

In dem Referat heißt es: Das Wollfett verdankt sein Wasseraufnahmevermögen (Hydrophilie) nicht den Cholesterinfettsäureestern, sondern dem freien Cholesterin und namentlich dem Oxycholesterin. Das Lanolin ist keine Kühlsalbengrundlage — zu solchen wird es erst durch Zusatz von Glyzerinfetten. Die Oxycholesterine zeigen eine außerordentlich starke Hydrophilie. 5 Teile dieser Körpergruppe mit 95 Teilen Unguentum paraffinum gemischt geben das Eucerinum anhydricum, das mit gleichen Teilen Wasser gemischt das Eucerin liefert. Dieses neue Präparat ist absolut haltbar, weich, geschmeidig, in der Kälte mit anderen Medikamenten, Salben und Pasten beliebig mischbar, geruchlos und trotz seines Wassergehalts imstande, wässrige Medikamente in großer Menge aufzunehmen. P. G. Unna und Isaac Lifschütz[3]) erörterten weiter die Frage, ob durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Cholesterinfettsäureester Cholesterin abgespalten wird und ob die Anwesenheit von freiem Cholesterin im Gemisch mit nichthydrophilen Fetten ein gewisses Wasseraufnahmevermögen bedingt.

Die Zerlegung des Wollfetts in einen Wasser leicht und einen Wasser schwer absorbierbaren Teil wurde von Isaac Lifschütz[4]) nach dem D. R. P. Nr. 163 254 in folgender Weise erreicht. Behandelt man eine Lösung von Wollfett in Benzin (auf 160 kg Wollfett 900 Liter Benzin) 5 bis 6 Stunden bei 60° mit geglühter Tierkohle, so wird von der Tierkohle derjenige Wollfetteil absorbiert, der ein hohes Wasseraufnahmevermögen zeigt. Läßt man die Benzinlösung ab, wäscht dann die Kohle mit Benzin, bis letzteres rein abläuft, so kann man der Tierkohle mit Spiritus, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Aceton usw. ein zähes, klebriges Wollfett entziehen, das nach dem Abdestillieren dieser Lösungsmittel so große Hydrophilie zeigt, daß schon 2 Teile auf 98 Teile Paraffinsalbe zugesetzt eine Salbe von hoher Wasseraufnahmefähigkeit ergeben.

Die Hauptbestandteile des rohen Wollfettes bilden freie Fettsäuren, welche

---

1) Kupffender, Pharm. Ztg., ref. Seifenfabrikant 1895, **15**, 117. — 2) Unna, Chem.-Ztg. Repert. 1908, **32**, 48. — 3) Lifschütz, aus Monatsh. f. prakt. Dermatologie durch Chem.-Ztg. Repert. 1908, **32**, 72. — 4) Lifschütz, Chem.-Ztg. 1905, **29**, 1112.

zum Teil aus den Fettsäuren der zum Waschen der Wolle verwendeten Seifen bestehen, ferner Fettsäureester höherer, einwertiger Alkohole, freie Alkohole und Laktone. Das gereinigte Wollfett, die Neutral-Wollfette, Adeps lanae, Lanolinum anhydricum usw. sind frei von Seifen, freien Fettsäuren und Asche und stellen ein Gemisch von Fettsäureestern höherer Alkohole, freien Alkoholen und Laktonen dar. Sowohl das rohe Wollfett wie die gereinigten Marken sind in Äther, Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Aceton namentlich beim Erwärmen leicht löslich. Beim Erkalten scheiden sich namentlich aus Aceton weiße, kristallinische Massen aus, die einen höheren Schmelzpunkt besitzen als die übrigen Teile. In Äthyl- und Methylalkohol ist das Wollfett nur zum Teil löslich. Man kann so mit Hilfe von Methylalkohol und Aceton das Wollfett in verschiedene Anteile trennen. Eine derartige Trennung wurde von Herbig[1]) versucht. Kocht man 200 g Wollfett mit Methylalkohol aus, bis sich derselbe nicht mehr färbt und destilliert dann das Lösungsmittel zu 2/3 ab, so kristallisiert eine weiße, kristallinische Masse aus, welche abgesaugt und getrocknet 17 g = 8,5 % ergab. Im Filtrat erhält man nach dem Abdestillieren 55 g = 27,5 %. Der in Methylalkohol unlösliche Teil wurde nun mit Aceton gekocht. Es blieben unlöslich 105 g = 52,5 %. In Aceton gelöst blieben 23 g = 11,5 %. In anderer Weise wurde bei anderen Versuchen die Rohwolle direkt mit Aceton kalt und heiß behandelt. 500 g der südamerikanischen Wolle wurden in einem großen Extraktionsapparat mehrere Stunden kalt mit reinem Aceton behandelt. Es wurde nach dem Abdestillieren ein flüssiger, gelbbrauner Rückstand mit dem charakteristischen Geruch des Wollfettes erhalten: etwa 46 g = 9,24 % = A. Alsdann wurde heiß extrahiert. Es schied sich beim Abkühlen zunächst eine glänzend weiße, kristallinische Masse aus, die abfiltriert etwa 17 g = 3,5 % = B der Wolle ergab. Auf dem Boden des Kolbens hatte sich dann beim Stehen eine feste, harte, schwachgelb gefärbte Masse abgelagert, etwa 31 g = 6,5 % = C. Die restliche Acetonlösung ergab dann nach dem Abdestillieren eine dunkelbraune, sehr unangenehm nach Wollfett riechende Masse von flüssiger Konsistenz etwa 25 g = 5,25 % = D. Insgesamt konnten so aus der Rohwolle mit Aceton etwa 119 g = 25 % der Rohwolle an Fett erhalten werden. Die vier Fraktionen würden dann vom Gesamtfett betragen: A = 38,6 %, B = 14,3 %, C = 26,05 %, D = 21,00 %. Eine nähere Prüfung dieser Fraktionen ergab beträchtliche Aschegehalte. A enthielt 4,8 %, B = 12,87 %, C = 11,2 %, D = 5,46 % Asche als ölsaures Kali berechnet. Zur weiteren Prüfung dieser vier Fraktionen hätte also eine Befreiung von den gelösten Kalisalzen vorgenommen werden müssen.

Die eingehendere Untersuchung dieser vier Fraktionen kann interessante Aufschlüsse über die Zusammensetzung des Wollfettes ergeben. Jedenfalls ist aber ersichtlich, wie verschieden die Konsistenz, der Schmelzpunkt der Wollfette sein kann. Holde[2]) gibt für spezifisches Gewicht und Schmelzpunkt folgende Werte an: spez. Gew. 0,970, Schmelzpunkt 39°—42°.

Spezifisches Gewicht und Schmelzpunkt.

Gereinigte Wollfette haben nach Untersuchungen von Schaedler, Benedikt, Lewkowitsch-Ulzer: spez. Gew. 0,973, Schmelzpunkt 36°—42,5°.

---

1) Die Arbeit wurde bereits 1898 in Angriff genommen, konnte aber leider nicht zu Ende geführt werden. Ich möchte deshalb kurz die Hauptsache hier mitteilen. — 2) Holde, Die Untersuchung der Schmiermittel.

J. Päßler fand für Neutralwollfett der Norddeutschen Wollkämmerei 40°.
v. Cochenhausen[1]):

Adeps lanae I	43°
„ II	38°
Lanolin anhydr.	42°
Wollfett I	42°
„ II	52°
„ III	57°

Schmitz-Dumont[2]) bei zwei neutralen Wollfetten 42° und 43°.

Wollfett I, II und III sind durch Fällen der Wollwaschwässer mit Chlorcalciumlösung und Extrahieren des Niederschlags mit Aceton in drei Fraktionen erhalten worden.

Utz[3]) fand bei vier Proben gereinigten Wollfettes für

spez. Gew.	Schmelzpunkt
0,9393	35,5°
0,9349	35,7°
0,9322	37,1°
0,9442	36,0°

Der Schmelzpunkt von Rohwollfett wurde bei 1 Probe zu 38,5° gefunden.
Kleinschmidt[4]) gibt für drei Handelssorten an:

1. Aquine der Firma Th. Metcalf & Cie. in Boston spez. Gew. = 0,94.
2. Lanolinum puriss. Liebreich } Jaffé & Darmstädter „ = 0,85
3. Lanolinum Liebreich } „ = 0,86

K. Dieterich[5]) fand bei fünf verschiedenen Mustern folgende Werte für spez. Gew. und Schmelzpunkte:

	Spez. Gew.	Schmelzpunkt
Marke England	—	58°
„ Deutschland	—	53°—54°
„ Deutschland	0,8914	59°
„ Belgien	—	58°—60°
„ Belgien	0,9860	58°—60°

Farbenreaktionen.

Charakteristisch für das Wollfett sind einige Farbenreaktionen, welche auf die Anwesenheit des Cholesterins im Wollfett zurückgeführt werden. Einige dieser Reaktionen sind bereits in Bd. I ds. Hdbs., S. 99, aufgeführt und betreffen sowohl die Farbenreaktionen des Cholesterins von Hager-Salkowski, C. Liebermann und E. Schulze, wie die des Isocholesterins. Da im Wollfett sowohl das Cholesterin wie Isocholesterin (Bd. I, S. 98) vorhanden sind, die Farbenreaktionen beider Alkohole aber zum Teil wesentlich verschieden sind, so kann unter Umständen die eintretende Farbenreaktion Irrungen veranlassen. Beim Auflösen von einigen cg Cholesterin in 2 ccm Chloroform und Hinzufügen von 2 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,76) (Hager-Salkowski) färbt sich die Chloroformlösung blutrot, dann purpurn, die Säureschicht grün fluoreszierend. Das Isocholesterin gibt hier nur allmählich Braunfärbung. Cholesterin in kaltgesättigter Essigsäureanhydridlösung

1) v. Cochenhausen, Dinglers p. J. 1895, **298**, 198. — 2) Schmitz-Dumont, Dinglers p. J. 1895, **296**, 210. — 3) Utz, Chem. Revue 1906, **13**, 249. — 4) Kleinschmidt, Wagners Jbr. 1887, **33**, 202; Donath u. Margosches, Das Wollfett, S. 129. — 5) Dieterich, Chem. Revue 1904, **11**, 233.

(C. Liebermann) gibt beim Eintröpfeln von konzentrierter Schwefelsäure eine rosenrote und dann eine dauernde Blaufärbung. Isocholesterin gibt eine gelbe, später rotgelbe Färbung und fluoresziert grünlich. Nach E. Schulze hinterbleibt beim Verdampfen einer kleinen Menge Cholesterin mit einem Tropfen HNO_3 ein gelber Fleck, der mit NH_3 rot wird. Der Nachweis des Cholesterins im Lanolin gelingt nach M. A. Rakusin[1]) mit Hilfe der Reaktionen von Tschugajeff[2]) mit Trichloressigsäure und Acetylchlorid + Chlorzink. Man schmilzt in einem kleinen Probierröhrchen ein paar Kristalle der Trichloressigsäure und gibt zu der klaren Flüssigkeit ein Minimum der zu untersuchenden Substanz. Die sofort eintretende Farbenreaktion ist im ersten Augenblick besonders schön; es folgen dann aber rasche und wesentliche Änderungen. Die Reaktion mit Säurechloriden erfolgt, indem man eine geringe Menge der Substanz in wasserfreiem Chloroform löst (vollkommene Abwesenheit des Wassers ist Bedingung für das Eintreten der Reaktion). Zu der Lösung gibt man einen bedeutenden Überschuß an Säurechlorid. An der Grenze beider Flüssigkeiten entsteht ein farbloser, wolkiger Ring. Nach Zusatz einer Messerspitze voll $ZnCl_2$ wird die Färbung intensiver und verbreitet sich unter schwacher Erwärmung über die ganze Flüssigkeit. Cholesterin gibt mit Trichloressigsäure eine himbeerrote, mit Acetylchlorid orange Färbung, Lanolinum anhydricum himbeerrote und dunkelorange Färbungen.

Nach Angaben von K. W. Charitschkoff[3]) kommt indessen die Reaktion von Tschugajeff mit Trichloressigsäure allen ungesättigten Verbindungen zu und ist noch kein Beweis für die Anwesenheit von Cholesterin.

Nach L. Golodetz[4]) versagen die gewöhnlichen Farbenreaktionen des Cholesterins für mikrochemische Zwecke, auch die Schiffsche Reaktion: Verdunsten der Chloroformlösung von Cholesterin mit Eisenchlorid und Salzsäure, ist hierfür unbrauchbar. Die einzige Reaktion, die mikrochemisch verwertbar ist, ist die mit konz. Schwefelsäure und einer Spur Jod: Cholesterin gibt zuerst violette Färbung, die in Blau, Grün und Rot übergeht. Störend wirkt hier das Verhalten der konz. Schwefelsäure gegenüber vielen organischen Substanzen, Fetten, Fettsäuren, Harzen usw., die an und für sich durch konz. Säure rot gefärbt werden. Diese Nebenwirkung der Schwefelsäure wird durch Zugabe von 30 %iger Formaldehydlösung beseitigt. Ein Gemisch von 5 Teilen konz. Schwefelsäure und 3 Teilen 30%iger Formaldehydlösung färbt festes Cholesterin schwarzbraun.

Golodetz bestätigte weiter an Cholesterinpalmitin- und ölsäureester den von Lifschütz gefundenen Tatbestand, daß Cholesterinester die Liebermannsche Cholestolreaktion (Grünfärbung) nicht geben.

Golodetz verwendete den Formaldehydzusatz auch zur Verbesserung der Reaktion von Tschugajeff mit Trichloressigsäure. Gibt man zu einer geringen Menge (einige Kristalle) geschmolzener Trichloressigsäure Cholesterin, so erscheint eine rosenrote oder violette Färbung, die anfangs sehr schön sichtbar ist, aber nach 5—6 Stunden unbestimmten dunklen Färbungen Platz macht. Nach Golodetz soll die Reaktion nur bei Verwendung von viel Cholesterin gut sichtbar sein. Gibt man aber einen Tropfen Formalinlösung zu dem Trichloressigsäure-Cholesteringemisch, so entsteh

1) Rakusin, Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1041, 1249. — 2) Tschugajeff, Chem.-Centralbl. 1905, **1**, 400. — 3) Charitschkoff, Chem.-Ztg. 1907, **31**, 399. — 4) Golodetz Chem.-Ztg. 1908, **32**, 160.

sofort eine intensive Blaufärbung. Isocholesterin gibt weder mit Trichloressigsäure noch mit Formalin eine Färbung, dagegen gibt das durch Oxydation des Cholesterins erhältliche Oxycholesterin schon mit Trichloressigsäure allein bereits bei Anwendung von 0,002 g eine intensiv grüne Färbung. Eine Lösung von Oxycholesterin in Eisessig gibt, mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, ebenfalls Grünfärbung. Über den Wert der Verbesserung an der Tschugajeffschen Probe kann man geteilter Meinung sein. Warum soll man erst 5—6 Stunden warten, um dann die Beobachtung anzustellen? Für gewöhnlich setzt doch die Beobachtung sofort nach Zugabe des Reagenses ein.

Denigès[1]) kombiniert die Liebermannsche und Salkowskische Reaktion in folgender Weise: Zwei ccm der Chloroformlösung des Cholesterins werden mit 1 %iger Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,76 geschüttelt. Waren in der Lösung mehr als 0,3 g Cholesterin auf 1 l, so tritt Rotfärbung ein (Salkowskische Reaktion). Nun tropft man 1—5 Tropfen Essigsäureanhydrid auf die Chloroformschicht. Beim Schütteln entsteht eine Karminfärbung, die bei weiterem Zusatz von Anhydrid in Violett übergeht. Die Schwefelsäure nimmt eine blutrote Färbung an. In bezug auf die Farbenreaktionen ist noch zu bemerken, daß Harzsäuren und Harzöl aus Kolophonium eine der Liebermannschen Reaktion ganz ähnliche geben, nur geht die Violettfärbung nicht in blau über. Tritt beim Vermischen der Lösung eines aus Fett bereiteten Cholesterins in Chloroform mit Schwefelsäure anfänglich Blaufärbung ein, so rührt dies nicht von Cholesterin, sondern von Farbstoffen aus der Reihe der Lipochrome her, wie solche im Lebertran, Palmöl, in geringen Mengen in der Kuhbutter nachgewiesen sind. Diese Färbung macht indessen bald der Rotfärbung Platz.

Optisches Verhalten.

Ist die Farbe der Chloroformschicht intensiv, so absorbiert sie ganz den grünen Teil des Spektrums. Verdünnt man nun mit Chloroform, so beobachtet man im Spektroskop ein breites Absorptionsband, welches einen Teil vom Gelb und vom Grün bedeckt, ein zweites Band beim beginnenden Blau und zwischen beiden eine feine, weniger deutlich sichtbare Linie. Das optische Verhalten der Wollfette gegen polarisiertes Licht (Polarisation) ist von M. A. Rakusin[2]) genauer studiert worden. Lebertran und Lanolin sind, jedenfalls infolge der Anwesenheit von Cholesterin, optisch aktiv. Die Lebertrane sind vorwiegend linksdrehend, Lanolin ganz beträchtlich rechtsdrehend. Cholesterin ist linksdrehend in Ätherlösung (2 g in 100 ccm) bei 15^0 ist $\alpha_D = -31{,}1^0$, Isocholesterin dreht die Polarisationsebene rechts $\alpha_D = +60^0$. Die Rotationskonstanten in Saccharimetergraden ausgedrückt schwanken nur innerhalb enger Grenzen und können deshalb als analytisch brauchbare Daten betrachtet werden. Walden[3]) gibt für Lanolin geschmolzen bei 35^0 $\alpha_D = +6{,}7^0$ ($l = 100$ mm) in Chloroformlösung ($C = 25$) $\alpha_D = +8{,}55^0$. Rakusin gibt an $\alpha_D = +10{,}2$ bis $11{,}2^0$. Besonders ist noch zu bemerken, daß die Cholesterinfärbungen namentlich der Lebertrane um so intensiver ausfallen, je größer die Ablenkung des polarisierten Lichtstrahls ist. Hier sei noch einer Beobachtung von J. Lifschütz[4]) gedacht, die bei der Oxydation von Chole-

1) Denigès, Chem. Revue 1904, **11**, 231. — 2) Rakusin, Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1249. — 3) Walden, Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1248. — 4) Lifschütz, Chem. Centralbl. 1907 I, 627; Ztschr. f. physiol. Chem. 1906, **50**, 436.

sterin mit übermangansaurem Kalium in Eisessiglösung gemacht wurde. Es lassen sich hierbei 3 Phasen konstatieren, die voneinander durch Farbenreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure unterschieden sind und zum Teil charakteristische Absorptionsspektren liefern. Lifschütz stellte in der 1. Phase einen Oxycholesterinäther, in der 2. Phase ein Oxycholesterin und in der 3. Phase die Anwesenheit einer Dicarbonsäure, der Cholansäure, fest.

Die Oxydation des Cholesterins wurde dann von Lifschütz[1]) mit Benzoylsuperoxyd durchgeführt. Einige Milligramme Cholesterin werden in 2—3 ccm Eisessig gelöst, einige Körnchen des Superoxyds zugegeben und 1—2 mal aufgekocht, abgekühlt und 4 Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt, die sich am Boden des Reagenzglases blauviolett oder blaugrün färbt. Das durchgeschüttelte Gemisch färbt sich entweder in kurzer Zeit violettrot, dann blau und erst später grün, oder es wird sofort grün, je nach der Menge des verwendeten Superoxyds: bei geringer Menge des letzteren bildet sich nur die erste Oxydationsstufe des Cholesterins, der Oxycholesterinäther $(C_{24}H_{43}O)_2O$, und es entsteht die erste Färbung, bei Verwendung von viel Superoxyd bildet sich das Oxycholesterin $C_{24}H_{44}O_2$, das die grüne Färbung verursacht. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion (in einer Schicht von 12—15 mm 1:10000) bleibt erheblich hinter der der Liebermannschen Cholestolreaktion zurück. Dagegen zeigt sie einen anderen Vorzug. Acetanhydrid gibt bei Zugabe konz. Schwefelsäure Wärmeentwicklungen, so daß bei kleinen Mengen von Cholesterin neben größeren Mengen von Kohlenwasserstoffen und Harzstoffen Nebenreaktionen entstehen, die die Farbe und das Spektrum der Cholestolreaktion vollständig verdecken können. Der entscheidende Spektralstreifen der Cholestolreaktion liegt bei der Fraunhoferschen Linie B, also sehr nahe dem äußerten Rotende des Spektrums. Diese Stelle aber wird durch die Nebenreaktionen und Fremdfärbungen verdeckt. Dagegen liegt der Absorptionsstreifen des Oxycholesterins zwischen C und D, also in der Mitte des Spektralfeldes, und ist daher selbst bei starker Verunreinigung der Substanz gut wahrnehmbar. Außerdem geht die neue Reaktion ohne Selbsterwärmung vor sich, so daß Nebenreaktionen an und für sich nicht zu erwarten sind. Die kombinierte Cholestolreaktion stellt sich als ein sicheres Mittel dar, um die völlige Abwesenheit von unangegriffenem Cholesterin überzeugend nachzuweisen. Ist neben Oxycholesterin nur eine geringe Menge von Cholesterin vorhanden, so verschwindet bei Anstellung der Essigschwefelsäurereaktion nach deren Verdünnung mit Acetanhydrid Farbe und Absorptionsspektrum des Oxycholesterins in kurzer Zeit vollständig unter gleichzeitiger Entwicklung der Farbe und des Absorptionsspektrums der Liebermannschen Cholestolreaktion.

Refraktion.

Bei der Bestimmung der Refraktion von 4 Proben gereinigtem Wollfett in 1 Probe rohem Wollfett fand Utz[2])

1. 1,4822 3. 1,4783
2. 1,4785 4. 1,4781
vorher: 1,4786.

Die Brechungsindizes wurden von Utz bei 42° bestimmt. Ein Zusatz von Vaseline, welches die gleiche Refraktion besitzt, läßt sich so refraktometrisch

1) Lifschütz, Ber. 1908, **41**, 252. — 2) Utz, Chem. Revue 1906, **13**, 276.

nicht feststellen. Vielleicht ist der Zusatz fetter Öle, z. B. Olivenöl, welches 1,4604 besitzt, refraktometrisch nachweisbar. Es zeigte

Wollfett	mit	5 %	Olivenöl	= 1,4820
„	„	10 %	„	= 1,4809
„	„	20 %	„	= 1,4772
„	„	50 %	„	= 1,4710

Verseifung des Wollfettes.

In bezug auf das chemische Verhalten des Wollfettes ist von besonderer Wichtigkeit die Einwirkung der Ätzalkalien, die Verseifung des Wollfettes, die Verseifungszahl. Die ursprüngliche Methode der Bestimmung der Verseifungszahl nach Köttstorfer (Erhitzen auf dem Wasserbad im offenen Kölbchen) ergab, wie Herbig[1]) an zahlreichen Versuchen nachweisen konnte und wie andere Analytiker bestätigt haben, nicht genügend übereinstimmende Zahlen. Brauchbare Werte wurden, wie an vier selbst dargestellten Wollfetten gezeigt werden konnte, erst erhalten bei 1stündigem Erhitzen am Rückflußkühler über freiem Feuer. Durch die Verseifung am Rückflußkühler wird aber eine völlige Spaltung der Fettsäureester des Wollfettes nicht erzielt. An synthetisch im reinen Zustande dargestellten Cerotinsäurecholesterinester und Palmitinsäurecholesterinester konnte Herbig[2]) feststellen, daß nur der Palmitinsäureester am Rückflußkühler völlig verseifbar ist, daß aber der Cerotinsäurecholesterinester statt der theoretischen Verseifungszahl 74,07 am Rückflußkühler nur 67—68 gibt, und daß erst bei der Verseifung unter Druck die theoretische Zahl erreicht wird. Danach kann man annehmen, daß bei Anwesenheit der Cholesterinester hochmolekularer Fettsäuren im Wollfett eine völlige Spaltung durch einstündiges Verseifen am Rückflußkühler nicht erreichbar ist. Auf Grund dieser Vermutung schlug Herbig[3]), noch ehe diese oben erwähnten aufklärenden Versuche angestellt worden waren, die Verseifung unter Druck im Kupferrohr vor[4]). Die Versuche wurden an den bereits mehrfach erwähnten, selbst dargestellten Wollfetten sowohl mit $^1/_2$- wie mit 2fach normaler, alkoholischer Kalilauge bei einstündiger, dreistündiger und zehnstündiger Erhitzungsdauer durchgeführt. Das Resultat der Versuche ergibt sich darnach wie folgt:

1. Die Verseifung am Rückflußkühler ist nach 1—2stündigem Erhitzen beendet.

2. Beim Verseifen unter Druck mit $^1/_2$ normaler, alkoholischer Lauge schreitet die Verseifung fort; man erreicht unter Umständen bei Wollfetten mit leichter zersetzbaren Estern völlige Spaltung, bei solchen mit schwerer verseifbaren Estern indessen nicht.

3. Bei allen untersuchten Wollfetten wird bei Verwendung zweifach normaler Kalilauge und einstündiger Erhitzung auf 105° im Rohr eine völlige Spaltung der Ester erreicht. Die erhaltenen Zahlen ergaben sich aus der nachstehenden Zusammenstellung der Durchschnittswerte von 3—4 Kontrollversuchen.

---

1) Herbig, Dinglers p. J. 1894, **292**, 42 u. 66. — 2) Herbig, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1898, **4**, Heft 5. — 3) Herbig, Dinglers p. J. 1894, **292**, 42 u. 66; Schmitz-Dumont, Dinglers p. J. 1895, **296**, 234. — 4) E. Schulze, H. Helbing u. Passmore erhitzten d. Wollfett unter Druck in Stein- bzw. Glasflaschen. J. f. prakt. Chem. 1873, **115**, 166; Z. f. anal. Chem. 1895, **34**, 115.

Tabelle 119. Verseifungsdauer des Wollfettes.

Wollfette	Verseifung am Kühler mit 1/2 n. alkohol. Kali		Verseifung unter Druck im Kupferrohr[1]) 1/2 norm. alkohol. Kalilauge		Zweifach normale Kalilauge	
	1 St.	4 St.	1 St.	10 St.	1 St.	10 St.
Neuseeland	108	108	—	—	110,5	111,5
Festland Australien	103	103	105,4	112,5	112,5	112,5
Amerika	90	91,5	90	95	98,5	98,5
Rußland	78	79,5	80	85	95,5	95,5

Diese Verseifung des Wollfettes unter Druck wurde von Henriques[2]) und J. Lifschütz[3]) als fehlerhaft bezeichnet, weil die alkoholische Lauge unter diesen Verhältnissen zersetzend auf die abgeschiedenen Fettalkohole und die hochmolekularen Fettsäuren einwirke, z. B. unter Bildung von Säuren von kleinerem Molekulargewicht; letztere verbrauchten dann bestimmte Mengen der angewendeten Lauge zur Neutralisation, wodurch die erhaltenen Verseifungszahlen absolut ungenau und daher unbrauchbar seien.

Das von Henriques und J. Lifschütz zur Stütze dieser Behauptung beigebrachte Untersuchungsmaterial konnte indessen nicht als ausreichend betrachtet werden. Herbig[4]) wies zunächst nach, daß Cholesterin unter Druck mit 2fach normaler Lauge erhitzt folgenden Verbrauch an KOH für 1000 g Cholesterin zeigt.

1,45 g KOH.	1,81 g KOH
3,60 „	1,70 „
3,00 „	2,30 „

Weiter aber zeigten von Herbig isolierte Wollfettalkohole am Rückflußkühler mit 1/2 normaler Kalilauge 1 Stunde lang erhitzt und nach der Henriquesschen Verseifung in petrolätherischer Lösung 5 Minuten heiß verseift, übereinstimmend denselben Verbrauch von Ätzkali. Henriques war anfangs der Meinung, daß die von ihm vorgeschlagene, kalte Verseifung die Alkohole intakt lasse. Da aber die Wollfettalkohole in kaltem Petroläther nicht löslich waren, bzw. beim Erkalten der warmen Lösung sich wieder abschieden, so mußte man, um die Einwirkung des Ätzkalis in Lösung auf die Alkohole zu ermöglichen, die petrolätherische Lösung erwärmen. Auch an anderen Präparaten, welche nur aus Alkoholen des Wollfettes bestanden, konnte Herbig[5]) feststellen, daß beim Erhitzen dieser Alkohole unter Druck mit alkoholischer Lauge nennenswerte Mengen von Ätzkali nicht verbraucht wurden. Bei drei Versuchen ergaben sich Verseifungszahlen: 2,2, 1,7 und 3,4.

Der von Henriques vertretenen Ansicht, daß alkoholische Lauge die Fettalkohole angreife, wurde auch von Lewkowitsch[6]) widersprochen. Reines Cholesterin wurde bei zweistündigem Erhitzen mit Natronkalk auf 280⁰ nur wenig angegriffen. Aus der Reaktionsmasse konnten 93 % des ange-

1) Schmitz-Dumont schlug vor, die Innenseite des Kupferrohres zu versilbern, um den Angriff des alkoholischen Kalis auf d. Kupfer zu verhindern; Dinglers p. J. 1895, **296**, 234. — 2) Henriques, Ztschr. f. ang. Chem. 1895, **8**, 721; 1896, **9**, 221 u. 423; ebenda, 1897, **10**, 366 u. 398. — 3) Lifschütz, Pharm. Ztg. 1895, **693**, 643. — 4) v. Cochenhausen, Dinglers p. J. 1896, **299**, 237; Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898, **4**, 257. — 5) Herbig, Dinglers p. J. 1897, **303**, 187. — 6) Lewkowitsch, Jahrb. d. Chem. 1897, **9**, 377.

wendeten Cholesterins zurückgewonnen werden. Die später von J. Lifschütz[1]) veröffentlichten Versuche, welche die Berechtigung seiner Behauptungen dartun sollten, wurden von W. Herbig[2]) und E. v. Cochenhausen[3]) in ausführlicher Begründung wegen der Anordnung und Ausführung dieser Versuche als ungeeignetes Beweismaterial hingestellt. Bei Wollfett konnte indessen Henriques schließlich auch mit der kalten Verseifung keine übereinstimmenden Zahlen erhalten. Je länger die Verseifungsdauer währte, um so höher fielen die Verseifungszahlen aus. So gab eine Probe Wollfett folgende Werte.

1. Am Rückflußkühler warm verseift:

124,04	126,73	Mittel 125.
127,01	125,38	
122,86	125,72	
124,54	123,80	

Kalte Verseifung.

Versuchsdauer	V.-Z.	Versuchsdauer	V.-Z.
15 Stunden	115,9	48 Stunden	122,9
15 "	114,7	"	123,8
20 "	116,3	78 Stunden	128,0
24 "	121,2	7 Tage	128,2
24 "	121,5	"	123,0
	122,4	"	126,4
	120,8	"	126,6

Henriques kam endlich zu dem Ergebnis, daß keine Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl die Garantie gibt, daß einerseits sämtliche Ester verseift, andererseits keinerlei sekundäre Reaktionen stattgefunden haben. Er wies nach, daß Substanzen wie Linolool, Geraniol, Zimtalkohol, Safrol, Anethol durch alkoholisches Kali stark angegriffen bzw. völlig zerstört werden. Er glaubte, auch aus Lanolin nach dem Verseifen mit Alkali Substanzen isolieren zu können, welche durch Angriff des Alkalis auf die Alkohole entstanden sein müssen, nämlich aldehydartige Verbindungen, welche mit Bisulfit kristallisierte Verbindungen gaben. Die Mengen waren indessen so gering, daß sie, wie Henriques selbst zugesteht, nicht zu weiterer Forschung einluden.

Die Frage der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf die Alkohole des Wollfetts wurde, wie bereits erwähnt, von Herbig in Angriff genommen mit dem vorläufigen Ergebnis, daß Cholesterin entschieden nicht zu denjenigen Alkoholen gehört, welche bei Ausführung der Verseifung des Wollfetts angegriffen werden.

Wesentlich zugunsten der von Herbig vertretenen Ansicht sprechen auch die Versuche von Otto Diels und Karl Linn[4]) über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Cholesterin. 2 g Cholesterin werden mit einer Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm absol. Äthylalkohol 6—7 Stunden auf 150° im Rohr erhitzt. Nach dem Ansäuern der Reaktionsmasse mit Schwefelsäure wurde ein Körper vom Schmp. 146° erhalten, der unverändertes Cholesterin darstellte. Die Ausbeute an Rohprodukt entsprach nahezu der Menge des angewendeten Cholesterins. Übrigens ist das Cholesterin ein ver-

1) Lifschütz, Dinglers p. J. 1896, **300**, 191. — 2) Herbig, Dinglers p. J. 1895, **298**, 118. — 3) v. Cochenhausen, Dinglers p. J. 1896, **299**, 233 u. 256. — 4) Diels u. Linn, Ber. 1908, **41**, 544.

hältnismäßig beständiger Körper. O. Diels und Abderhalden[1]) erhielten das Keton Cholestenon $C_{27}H_{44}O$ beim Erhitzen von Cholesterin mit Kupferoxyd auf 300°, und O. Diels und K. Linn konstatierten, daß Cholesterin beim Erhitzen auf 300° erst bei Anwesenheit eines Katalysators unter Wasserstoffentwicklung sich zersetzt.

Auch die von Herbig[2]) aus Wollfett isolierten Alkohole vom Schmp. 108°—110° und vom Schmp. 50°—52° zeigten beim Erhitzen am Rückflußkühler und bei der Verseifung nach Henriques in petrolätherischer Lösung denselben Verbrauch an Alkalien. Die ganze Streitfrage über die Verseifung des Wollfetts wird wohl erst einwandfrei entschieden werden können, wenn mehr und mehr die einzelnen Bestandteile des Wollfetts isoliert und in ihren Eigenschaften studiert worden sind. Daß verschiedene Analytiker gerade bei den Verseifungszahlen der Wollfette so verschiedenartige Werte finden, wie die nachstehende Zusammenstellung ergibt, wird wohl auch darauf zurückzuführen sein, daß bei Ausführung der V.-Z. nicht immer die vorgeschriebenen Versuchsbedingungen mit der größten Sorgfalt eingehalten werden. So verseift z. B. Utz[3]) 0,5 g Wollfett mit 50 ccm $^1/_2$ n-Kalilauge $^1/_2$ Std. am Rückflußkühler über freier Flamme. Der Überschuß der Lauge wird dann mit $^1/_2$ n-Salzsäure zurücktitriert. Nach Herbig und v. Cochenhausen[4]) wird die Verseifung mit 2 g Wollfett, 30 ccm $^1/_2$ n-alkoholischer Lauge, 2 Std. Kochen am Rückflußkühler, wobei alle 10 Minuten geschüttelt werden soll, ausgeführt. Der Inhalt des Kölbchens wird auf 200—250 ccm mit heißem Alkohol verdünnt und heiß zurücktitriert.

Utz findet dann bei einem Wollfett nach $^1/_2$ Std. Kochen 84,2
" " " " " " " 1 " " 89,8
" " " " " " " 2 " " 95,5
" " " " " " " 3 " " 95,5
" " " " " " " 6 " " 117,9
" " " " " " " 9 " " 151,6

Bei 2stündigem Erhitzen ist also eine gewisse Konstanz im Verseifungsprozeß eingetreten. Differenzen von 1—2, ja 3 Einheiten der Verseifungszahl können immer als Versuchsfehler gerechnet werden. Es ist doch auch eine noch offene Frage, ob z. B. das Glasmaterial des einen Kölbchens, in dem der blinde Versuch bei der Verseifung ausgeführt wird, der alkoholischen Lauge gegenüber sich nun quantitativ genau so verhält wie das Kölbchen, in dem die Verseifung selbst erfolgt.

Kein, auch der sorgfältigste, Analytiker ist diesen Möglichkeiten gegenüber in der Lage, zu behaupten, daß die Feststellung der V.-Z. unter allen Umständen bis auf die Einheit der V.-Z. übereinstimmende Werte ergeben könne, und das ist nicht einmal der einzige Umstand, der bei Ausführung der V.-Z. Anlaß zu Differenzen geben kann. Es wurde deshalb schon im Jahre 1898 von Herbig[5]) speziell für Wollfette folgende einheitliche Verseifungsmethode vorgeschlagen: 1,5—2,5 g Substanz werden in einem Erlenmeyerkolben aus Jenenser Glas, Schott & Gen., Marke 100, in 30 ccm Petroläther (weiche Wollfette in niedrig siedendem, Wollfettwachs in höher

1) Diels u. Abderhalden, Ber. 1904, **37**, 3099. — 2) Herbig, Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898, **4**, 257. — 3) Utz, Chem. Revue 1906, **13**, 275. — 4) Herbig u. v. Cochenhausen, Dinglers p. J. 1894, **292**, 44, 66, 91 u. 114. — 5) Herbig, Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898, **4**, 257.

siedendem [bei 100°]) gelöst, 40 ccm $^1/_2$ n-Kalilauge (wasserfrei) zugegeben und 5—10 Minuten am Rückflußkühler erhitzt (Kühlrohr eingeschliffen). Alsdann wird mit 50 ccm absolutem, neutralen Alkohol versetzt, erwärmt bis zur klaren Lösung und nun mit 1 ccm 0,1%iger Phenolphthaleïnlösung und $^1/_2$ n-Salzsäure titriert. Abmessungen nur mit geaichten Büretten, Dr. Heinrich Göckel-Berlin, Ablesungen 5 Minuten nach dem Einlassen der Flüssigkeiten. Blinder Versuch unter genau gleichen Bedingungen.

Nachdem durch die Versuche Herbigs[1]) an synthetisch dargestellten, hochmolekularen Fettsäureestern nachgewiesen worden war, daß bei einer Erhitzungsdauer von 5 Minuten der petrolätherischen Lösung mit der Alkalilauge der Fettsäureester völlig spaltbar ist, genau wie beim Erhitzen unter Druck, konnte die Verseifung unter Druck, die doch ziemliche Unbequemlichkeiten an sich hat, verlassen werden. Auch hier bleibt besonderen Untersuchungen noch ein ausgiebiges Arbeitsfeld offen. Besonders wäre wohl Bergs Xylolmethode (S. 459) noch zu prüfen.

Über die V.-Z. des Wollfetts und der Wollfettpräparate gibt folgende Zusammenstellung einigen Anhalt (siehe Tabelle 120. Seite 657).

Jodzahl des Wollfettes.

Über das Jodadditionsvermögen der Wollfette wurden von Herbig[2]) zahlreiche Versuche veröffentlicht, aus denen, was auch neuerdings Markusson[3]) gefunden hat, hervorgeht, daß die im Wollfett vorhandenen jodaddierenden Körper sich total anders verhalten als die in anderen Fetten enthaltenen, jodabsorbierenden, ungesättigten Verbindungen. Herbig bestimmte die Jodaddition des reinen Cholesterins, des amerikanischen Wollfetts und der durch Verseifung dieses Fettes erhaltenen Spaltungsprodukte: Fettsäuren und Alkohole. Das Wollfett wurde am Rückflußkühler verseift, aus der neutralisierten Lauge die Kalksalze gefällt und das Unverseifbare, wie später angegeben, aus diesen Salzen mit Aceton extrahiert. Man erhält nach Abdestillieren des Acetons den Extrakt I E_1 (vgl. Tab. 121), der aus freien Alkoholen und etwa noch unzersetzten Estern besteht. Die extrahierten Kalksalze werden mit Säuren zerlegt und die gereinigten Fettsäuren als Fettsäure II bezeichnet. Der Extrakt E_1 wird nun unter Druck zur völligen Spaltung verseift und in gleicher Weise wie oben beschrieben behandelt. Man erhält so durch Fällung des verseiften Extrakts mit Chlorkalzium die Kalksalze derjenigen Fettsäuren, welche bei der Verseifung am Rückflußkühler nicht abgespalten worden waren und durch Extraktion dieser Kalksalze mit Aceton einen Extrakt E_2, der nur aus Wollfettalkoholen bestehen kann. Dieser Extrakt E_2 ist von gelbbräunlicher Farbe, geruchlos, hart und spröde. Aus den letzten Kalksalzen konnte in Mengen von 5% des angewandten Wollfetts eine Fettsäure vom Molekulargewicht 392 erhalten werden. Aus dem Extrakt E_2 konnte man durch Umkristallisation aus Aceton einen bei 127° unscharf schmelzenden, weißen, pulverförmigen Körper gewinnen, der unter dem Mikroskop zwei verschiedene Kristallformen, äußerst kleine Nadeln und große rechteckige Blätter (Cholesterin) erkennnen ließ. Er wurde bezeichnet $A_{I\ u.\ II}$. In der Mutterlauge dieser Kristalle verblieb eine gelbe, schwerflüssige Substanz A_{III}. Die von Herbig am Cholesterin ausgeführten Bestimmungen zeigen, daß es

1) Herbig, Chem. Revue 1906, **13**, 304. — 2) Herbig, Dinglers p. J. 1895, **302**, 17. — 3) Markusson, Chem.-Ztg. 1907, **31**, 419.

Tabelle 120. Verseifungszahlen von Wollfett und Wollfettpräparaten.

	Wollfettprobe	V.-Z.		Autor
		Rückfluß	Druck	
1	Fett aus Neuseelandwolle . .	107,6	110,6	Herbig[2])
2	„ „ australischer Wolle .	103,0	113	„
3	„ „ südamerikan. Wolle	90,3	98,8	„
4	„ „ russischer Wolle . .	78,0	95,0	„
5	Adeps lanae I	83,6	—	v. Cochenhausen
6	„ „ II	81,7	82,9	„
7	Lanolin anhydr.	81,6	90,0	„
	Selbst bereitetes Lanolin[1])			
8	1. Fraktion	88,2	92,5	„
9	2. „	102,0	—	„
10	3. „	113,09	120,82 kalte Vers.	„
11	Wollfett	125	—	„
12	„	120	—	„
13	„	129,9	129,0	Henriques[3])
14	Lanolin anhydr.	90,7	90,5	„
15	Wollfett	125,1	121,5	„
16	Neutrales Wollfett I. . . .	81,4	—	Päßler[4])
17	„ „ II. . . .	85,9	—	„
	N. W. Kämmerei zu Delmenhorst b. Bremen			
18	Wollfettwachse 1	109,2	—	K. Dieterich[5])
19	„ 2	169,5	—	„
20	„ 3	153,1	—	„
21	„ 4	120,4	—	„
22	„ 5	141,2	—	„
23	Gereinigtes Wollfett	98,3	—	Allen[6])
24	„ „	105	—	Ultzer
25	Russisches Wollfett	127		Lomidse
26	Rohes Wollfett	146,0	—	Utz[7])
27	Gereinigtes Wollfett 1 . . .	84,2	—	„
28	„ „ 2 . . .	87,0	—	„
29	„ „ 3 . . .	98,3	—	„
30	„ „ 4 . . .	89,8		„
31	Neutrales Wollfett	87,8		Schmitz-Dumont[8])
32	„ „ . . .	84,6	—	„

nur unter ganz bestimmten Bedingungen gelingt, die theoretische Jodzahl von 68,3 zu erreichen, und zwar bei 10stündiger Reaktionsdauer und bei Anwendung von 200 % der theoretischen Jodmenge. Bei 18stündiger Reaktionsdauer steigt die Jodzahl dann auf rund 78.

Paul Werner[9]) hat in einer 1911 erschienenen Arbeit: „Beiträge zum Nachweis von Beimischungen tierischen Fettes zu Pflanzenfett mit Hilfe von Cholesterin und Phytosterin" ebenfalls die quantitative Bestimmung von Cholesterin durch die Jodzahl studiert mit dem Ergebnis, daß die Jodzahl dazu ungeeignet erscheint.

Unter Berücksichtigung der Forschungen von Windaus[10]), der dem Cholesterin mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel:

1) Dargestellt nach D. R. P. Nr. 38444, v. Cochenhausen, Dinglers p. J. 1896, **299** 257. — 2) Selbst dargestellt aus Rohwolle durch Ätherextraktion. — 3) Henriques, Ztschr. f. ang. Chem. 1895, **8**, 722; 1896, **9**, 424. — 4) Päßler, Deutsche Gerber-Ztg. 1896, **38**. — 5) Dieterich, Chem. Revue 1904, **11**, 233. — 6) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette. — 7) Utz, Chem. Revue 1905, **12**, 275. — 8) Schmitz-Dumont, Dinglers p. J. 1895, **296**, 210. — 9) Werner, Inaug. Diss., Berlin, Technische Hochschule 1911. — 10) Windaus, Ber. 1912, **45**, 2424, ebenda 1917, **50**, 135.

```
CH3\
    >CH—CH2—CH2—C11H17
CH3/            /  \
              CH    CH—CH—CH3
             /  \  /      |
          H2C    CH       CH
           |      |       ||
          H2C    CH2      CH2
             \  /
             CH·OH
```

bzw. nach seiner neuesten Veröffentlichung[1]) die Formel:

```
        C18H35
        ︸
          C
         / \
      H2C   C.....CH2
       |    |      |
      H2C   CH     CH
         \ /  \   //
          CH    CH
          |
          OH
```

zuschreibt, wird das bereits erwähnte, abweichende Verhalten des Cholesterins bei der J.-Z.-Bestimmung erklärlich, so daß man der Ansicht Werners wohl beistimmen kann.

Die Jodzahl des amerikanischen Wollfetts zeigte erst bei 18stündiger Einwirkung und bei Anwendung eines Jodüberschusses, der 400 % der absorbierten Menge betrug, konstante Werte. Der Extrakt E_{I} ergab wenig übereinstimmende Zahlen, die von 46,7 bis 51,8 schwankten. Bessere Resultate konnten erhalten werden bei Extrakt E_{II} und den Alkoholen $A_{I\ u.\ II}$ und A_{III}.

Diese Zahlenwerte lassen erkennen, daß die im Wollfett enthaltenen Fettsäuren wesentlich gesättigte, ferner aber noch, daß die Alkohole in der Hauptsache ungesättigte sind. Die Schwierigkeit, bei der Ausführung der Jodzahlbestimmung gute und leicht übereinstimmende Werte zu erhalten, liegt an dem namentlich am reinen Cholesterin erkennbaren Verhalten der Wollfettalkohole, schon während der Titration des überschüssigen Jods mit $Na_2S_2O_3$ fortwährend Jod abzuspalten. Während die ungesättigten Fettsäuren das addierte Jod auch nach der Titration des Reaktionsgemisches immer einige Zeit festhalten, findet beim Cholesterin dauernd Abscheidung des addierten Jods statt, denn die über dem Chloroform stehende Flüssigkeit zeigt schon nach einer halben Minute wieder deutliche Blaufärbung, deren Intensität mit der Zeit zunimmt. Genau dasselbe Verhalten, wie das reine Cholesterin, zeigt auch der Extrakt E_{I}. Die theoretische Jodzahl des Cholesterins ist ebenfalls fast genau von Lewkowitsch beim Arbeiten mit der ursprünglichen Hüblschen, salzsäurefreien Jodlösung, die zu obigen Versuchen von Herbig ebenfalls verwendet worden war, gefunden worden. Wichtig ist eine Beobachtung Markussons[2]), daß bei Bestimmung der Jodzahl von cholesterinhaltigen Körpern, z. B. der unverseifbaren Teile eines Wollfettoleïns mit der Lösung

1) Windaus, Ber. 1919, **52**, 162. — 2) Markusson, Chem.-Ztg. 1907, **31**, 419.

Tabelle 121. Jodzahlen des Wollfettes.

Substanz	Reaktionsdauer Stdn.	J.-Z.	Überschüssiges Jod in Proz. der angewendeten Menge
Cholesterin	5	58,1—66,3	49—69
	6	58,2—58,8	42—49
	10	68,3—68,5	51—57
	18	72,9—73,3	45—46
	24	56,8—64,5	30—35
Amerikanisches Wollfett	3	13,1—15,2	77—83
	6	14,8—15,5	70—77
	18	23,0—23,5	76—77
	24	23,5—23,6	77—86
Fettsäure II	18	4,8—4,9	95—96
	24	4,6—4,9	95—96
Extrakt EI	18	48,5—51,7	49—65
	20	46,7—47,3	47—57
	24	51,7—51,8	64—68
Extrakt EII	16	67,4—67,6	64—71
Alkohole AI u. II	16	66,1—66,9	64—78
AIII	16	57—58	54—80

von Wijs andere, nämlich bedeutend höhere Zahlen gefunden wurden als nach Hübl-Waller.

Ferner wurde gefunden für Cholesterin nach Wijs die Jodzahl 109,4, nach Waller 29,4; bei reinem Wollfett von der Jodzahl 16,5 (nach Hübl-Waller), nach Wijs die Jodzahl 41, die außerhalb der für Wollfett angegebenen Grenzen liegt. Ulzer[1]) gibt für gereinigtes Wollfett 10,6—11,8 an, Lomidse für russisches 15. Utz[2]) bestimmte an vier gereinigten Wollfettsorten nach Hübl-Waller: 17,36, 15,87, 17,61, 15,32. Für rohes Wollfett fand derselbe 23,69. Ulzer und Seidel für südamerikanisches 21,1, für australisches 20,2. Dieterich[3]) fand an fünf Wollfettwachsproben (unter Wollfettwachs oder Wollwachs versteht man den neutralen Teil des Wollfettes) folgende Jodzahlen nach Hübl-Waller 16,6; 15,5; 15,2—15,8; 25,1; 26,11. Bei früheren Versuchen (Chem.-Ztg. 1898, S. 729) fand Dieterich für Wollfettwachs aus Rückständen der Wollfettfabrikation gewonnen nach Hübl: 7,78, 10,03, 14,18; nach Hübl-Waller: 3,125, 3,655, bei denselben Proben! Lewkowitsch[4]) schied nach der Verseifung von Wollwachs mit Natriumalkoholat die Alkohole durch Ausschütteln mit Äther ab. Die Seifenlösung ließ sich in eine leicht lösliche und eine schwer lösliche Seife trennen, und aus diesen wurden die Fettsäuren mit Mineralsäure abgeschieden.

Lewkowitsch erhielt folgende Zahlen:

Menge der Alkohole	51,8 %
Fettsäuren der löslichen Seifen	25,5 %
Fettsäuren der unlöslichen Seifen	26 %

Die Alkohole zeigten folgende Eigenschaften: Schmp. = 46°—48°, J.-Z. = 26,35, Gewichtszunahme beim Acetylieren 8,26 %. Acetylverseifungszahl 153,23. Für die Fettsäuren ergab sich: Jodzahl der Rohsäuren der leicht löslichen Seifen = 10,1, der schwer löslichen Seifen = 3,7. Auffällig ist hier

1) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. — 2) Utz, Chem. Revue 1906, **13**, 275. — 3) Utz, Chem. Revue 1904, **11**, 233. — 4) Lewkowitsch, J. soc. chem. ind. 1896, Nr. 1.

die niedrige Jodzahl der Alkohole, während von Herbig für die rohen Alkohole diese Zahl gerade nochmal so hoch gefunden wurde. Schmitz-Dumont[1]) gibt für zwei neutrale Wollfette die verhältnismäßig hohen Jodzahlen 30,0 und 32,4 an.

Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.

Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im Wollfett ist sehr gering. v. Cochenhausen[2]) verseifte 10 g Wollfett mit 150 ccm $^1/_2$ n-alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückflußkühler. Die neutralisierte Flüssigkeit wurde vom Alkohol auf dem Wasserbad völlig befreit, dann in den Kolben mit heißem Wasser zurückgespült, mit 50 ccm Schwefelsäure versetzt und mit kleiner Flamme 3—4 Stunden destilliert. Das Destillat, ewta 1 l, wird mit $^1/_5$ n-Kalilauge titriert. Es wurden so für zwei Wollfette gefunden an flüchtigen Fettsäuren auf Capronsäure 116 berechnet:

Wollfett Nr. 1	1,63 %
	1,68 %
Wollfett Nr. 2	1,27 %
	1,36 %
	1,30 %

Nach v. Cochenhausen erhält man jedoch so zu kleine Resultate; das geht hervor aus der V.-Z. des Wollfetts = 124,0, der Säure-Z. des aufgeschlossenen Wollfetts = 114,6 und dem korrigierten Gewicht desselben 98,25 + 0,72 = 98,98[3]). Da 100 Teile aufgeschlossenes Wollfett 11,46 KOH brauchen, so sind für 99 Teile 11,34 KOH nötig.

Diese Zahl müßte mit der Menge Kali, welche für 100 Teile Wollfett nötig ist, nämlich 12,40 übereinstimmen, wenn keine flüchtigen Fettsäuren zugegen wären. Die Differenz 1,06 drückt also die Menge KOH aus, welche den flüchtigen Fettsäuren entspricht. Es sind demnach, bei Annahme des Molekulargewichts der Capronsäure (116) 2,20 % flüchtige Fettsäuren vorhanden. F. Ulzer und H. Seidel[4]) fanden durch Bestimmung der R.-M.-Z. 2 % bis 3 % flüchtige Fettsäure. Für gereinigtes, russisches Wollfett nennt Lomidse die R.-M.-Z. 6,16. Utz[5]) erhielt folgende Zahlen für rohes Wollfett: 5,91, bei vier gereinigten Wollfetten: 4,68, 6,05, 6,88, 6,05. Ulzer und Seidel geben für rohes, südamerikanisches Wollfett 9,9, für rohes, australisches Wollfett 6,7 als R.-M.-Z. an.

Gehalt an unverseifbaren Stoffen.

Der Gehalt an unverseifbaren Stoffen ist im Wollfett entsprechend seiner Zusammensetzung sehr groß. Wie die bisher angeführten chemischen Kennzahlen durchweg als charakteristisches Merkmal Schwankungen innerhalb recht weiter Grenzen erkennen lassen, so ist auch der Gehalt an unverseifbaren Stoffen, sowohl bei den rohen Wollfetten, wie bei den gereinigten Präparaten ein wechselnd höherer oder niedrigerer. Für die Wollfette läßt sich die gewöhnliche Methode der Bestimmung der unverseifbaren Stoffe nach

1) Schmitz-Dumont, Dinglers p. J. 1895, **296**, 210. — 2) v. Cochenhausen, Dinglers p. J. 1894, **292**, 91 u. 114, Die Wertbestimmung des Wollfetts. — 3) Siehe auch später unter Analyse des Wollfetts. — 4) Ulzer u. Seidel, Ztschr. f. ang. Chem. 1896, **9**, 49. — 5) Utz, Chem. Revue 1906, **13**, 276.

Hönig und Spitz[1]) nicht anwenden. Lewkowitsch[2]) und Mansbridge[3]) haben zwar nach diesem Verfahren zur Untersuchung technischer Wollfette gearbeitet, aber Lewkowitsch macht selbst darauf aufmerksam, daß die Schwerlöslichkeit hochmolekularer, fettsaurer Kalisalze in Alkohol und die leichte Emulsionsbildung beim Extrahieren der Petrolätherlösung mit verdünntem Alkohol kaum zu beseitigende Mißstände sind. Der von Mansbridge angewendete Kunstgriff, zu den ersten Ausschüttelungen mit 50 % igem Alkohol, wenn sich die Scheidung nicht vollzieht, einige Kubikzentimeter siedenden Alkohols hinzuzufügen, vermag nicht immer Hilfe zu bringen. Nach eingehenden Versuchen und auf Grund zahlreicher Analysen wurde von Herbig[4]) ein Verfahren angegeben, welches für die Bestimmung der unverseifbaren Stoffe im Wollfett sehr gut übereinstimmende Werte ergibt. Das Verfahren selbst wird im Kapitel: Analyse des Wollfetts, beschrieben werden. Wenn wir, wie bei dem Abschnitt: Verseifung des Wollfetts, näher ausgeführt worden ist, im Wollfett leichter und schwerer verseifbare Stoffe annehmen, so wird der Gehalt der Wollfette, je nachdem die Verseifung weniger weit oder weiter getrieben wird, an unverseifbaren Stoffen ein wechselnder sein müssen. Da wir als verseifbare Stoffe im Wollfett Fettsäureester einwertiger Alkohole haben, so wird man als unverseifbare Stoffe in der Hauptsache die durch Verseifung in Freiheit gesetzten Alkohole, daneben aber, wenn die Verseifung unvollständig ist, noch geringere Mengen hochmolekularer Fettsäureester dieser Alkohole vor sich haben. Denn gerade an diesen, z. B. an Cerotinsäurecholesterinester, hat Herbig die unvollständige Verseifung bei der Verseifung am Rückflußkühler unzweifelhaft nachgewiesen.

Bringt man eine völlige Spaltung der Fettsäureester durch irgendein Verseifungsverfahren, sei es durch Druckverseifung, sei es durch Verseifung in petrolätherischer Lösung mit kurzer Erhitzungsdauer, wie es von Herbig[5]) ebenfalls vorgeschlagen worden ist, zustande, so besteht natürlich das Unverseifbare dann nur noch aus den abgeschiedenen Alkoholen. Beide Werte an unverseifbarer Substanz müssen also differieren, und zwar wird der Gehalt an unverseifbarer Substanz bei völliger Spaltung der Fettsäureester kleiner sein müssen als bei unvollständiger Verseifung.

Für zwei Fette fand Herbig diese Annahme bestätigt. Nach der Verseifung am Rückflußkühler wurden an Unverseifbarem folgende Werte gefunden bei je fünf Versuchen:

1. Fett aus südamerikanischer Wolle:	48,31—48,50 %,	Differenz 0,19 %,
2. „ „ Neuseelandwolle:	46,17—46,44 %,	„ 0,27 %,
3. „ „ russischer Wolle:	37,07—37,29 %,	„ 0,22 %.

Nach der Verseifung unter Druck ergaben diese drei Fette bei je sechs Versuchen:

1. Fett aus südamerikanischer Wolle:	43,15—43,65 %,	Differenz 0,5 %,
2. „ „ Neuseelandwolle:	43,66—43,94 %,	„ 0,28 %,
3. „ „ russischer Wolle:	38,87—39,09 %,	„ 0,22 %.

Berücksichtigt man die Differenz der Verseifungszahlen bei der Verseifung am Rückflußkühler und unter Druck, so lassen sich bestimmte Beziehungen

1) Hönig u. Spitz, Ztschr. f. ang. Chem. 1891, 4, 565. — 2) Lewkowitsch, J. soc. chem. ind. Bd. 11, S. 734. — 3) Mansbridge, Chem. News 1892, 65/66, 253, siehe auch Dinglers p. J. 1895, **297**, 136. — 4) Herbig, Dinglers p. J. 1895, **297**, 135 u. 160. — 5) Herbig, Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898, 4, 227 u. 257.

zwischen Verseifungszahlen und den direkt durch Wägung gefundenen Mengen an unverseifbarer Substanz ermitteln.

1 g Fett verbraucht zur Verseifung:

	Neuseeland	Amerikanisches Fett
unter Druck . .	0,1115 g KOH	0,0988 g KOH
am Kühler . .	0,1083 g „	0,0911 g „
Differenz . . .	0,0032 g KOH	0,0077 g KOH

Diese Differenz gibt die Menge KOH an, welche zur Verseifung der schwerer verseifbaren Fettsäureester, z. B. des Cholesterins und Cerylalkohols verbraucht worden ist. Nehmen wir an, daß die ganze Masse der schwer verseifbaren Ester aus Cerotinsäurecholesterinester besteht, so ist das Unverseifbare nach der Verseifung am Rückflußkühler:

$$X\underset{778}{(C_{26}H_{53}COOC_{27}H_{45})}\,^{1)} + Y\underset{386}{(C_{27}H_{45}OH)} + Z\underset{394}{(C_{27}H_{53}OH)} \qquad (1)$$

Nach der Druckverseifung:

$$X\underset{386}{(C_{27}H_{45}OH)} + Y\underset{386}{(C_{27}H_{45}OH)} + Z\underset{394}{(C_{27}H_{53}OH)} \qquad (2)$$

Die Summe (1) ist gleich dem Gewicht an Unverseifbarem, welches gefunden wird nach der Verseifung am Rückflußkühler, die Summe (2) gleich dem Gewicht an Unverseifbarem, gefunden nach der Verseifung unter Druck. Die Differenz von (1) und (2) gibt uns einen Körper vom Molekulargewicht 392, der dem Atomkomplex $X[C_{26}H_{52} \cdot CO]$ entsprechen würde. Die Differenz der Gewichte an unverseifbarer Substanz, nach beiden Arten der Verseifung erhalten, würde theoretisch das Gewicht dieses Körpers darstellen. Nehmen wir an, was zwar chemisch nicht denkbar ist, daß dieser Körper sich mit KOH zu cerotinsaurem Kali verbinden könnte, $C_{26}H_{52}CO + HOK = C_{26}H_{53}COOK$, so können wir das KOH berechnen, was dieser Körper für sich zur Bildung des Kalisalzes der Cerotinsäure beansprucht bzw. zur völligen Verseifung des noch unverseiften Esters verbraucht wird.

1 g Fett ergibt Unverseifbares:

	Neuseeland	Amerika
am Rückfluß . .	0,4630 g	0,4840 g
unter Druck . . .	0,4382 g	0,4350 g
Differenz	0,0248 g	0,0490 g

Die Differenz der Kalilauge war:

0,0032 g KOH; 0,0077 g KOH.

Also $392:56 = X:0{,}0032 \qquad X = 0{,}0224$

$392:56 = X:0{,}0077 \qquad X = 0{,}0539$

Wir haben so:

	Neuseeland	Amerika
Direkt durch Wägung gefundene Differenz an Unverseifbarem nach beiden Arten der Verseifung	0,0248 g	0,0490 g
Aus der Kalimenge berechnete . .	0,0224 g	0,0539 g
Differenz	+ 0,0024 g	— 0,0049 g

Prozentual ist das eine Mal + 0,24 %, das andere Mal — 0,49 %.

1) Die Formel für Cholesterin ist jetzt $C_{27}H_{46}O$, s. a. ds. Hdb. Bd. 1, S. 98.

Wenn auch die dieser Berechnung zugrunde liegende Annahme eine ganz willkürliche und nicht ganz einwandfreie ist, so bietet sie doch nach verschiedener Hinsicht recht beachtenswerte Ausblicke für die Untersuchung des Wollfettes, welch letztere, trotz der nachstehenden bis jetzt gefundenen Ergebnisse, weiterer Aufschlüsse recht bedürftig erscheint. Über den Gehalt an unverseifbaren Stoffen im Wollfett liegen außer den von Herbig angegebenen Zahlen wenig Untersuchungen vor. Schmitz-Dumont[1]) erhielt bei zwei Proben neutralen Wollfetts 37,06 % und 38,10 % als feste, wachsartige Masse. Päßler[2]) fand bei zwei Mustern von Neutralwollfetten unter Druck verseift 56,40 % und 56,59 %. v. Cochenhausen[3]) gibt folgende Zahlen an:

Verseifung am Rückflußkühler, also Alkohole und schwer verseifbare Ester:

1. Adeps lanae I	61,2 %
2. Adeps lanae II	61,7 %.
3. Lanolin anhydric	61,1 %
4. Wollfett I	58,2 %
5. Wollfett II	46,8 %
6. Wollfett III	36,9 %

Zusammensetzung des Wollfettes.

Über die im Wollfett vorhandenen chemischen Verbindungen liegt eine große Reihe von Forschungen vor, die mit Untersuchungen Chevreuls[4]) beginnt. Derselbe unterschied im Wollfett zwei Substanzen, eine in Weingeist sehr schwer lösliche, welche er Stearerin nannte, vom Schmp. 60°. Diese wurde durch Kochen mit wässriger Kalilauge nicht verseift; zweitens eine in Weingeist leicht lösliche Fettsubstanz, welche Chevreul Elaïerin nannte, vom Schmp. 15° und leicht verseifbar. Die Angaben Chevreuls wurden von Ulbricht und Reich[5]) bestätigt. Sie fanden, daß nur ein Teil des Wollfetts verseifbar war, und zwar wechselte der verseifbare Teil bei verschiedenen Wollfettsorten von 18—46 %. Ulbricht und Reich stellten aus den Seifen Stearinsäure dar und konstatierten das Vorhandensein von Ölsäure. Der Gehalt des Wollfetts an Ölsäure kann indessen nur gering sein, da z. B. Herbig[6]) von Wollfett aus amerikanischer Wolle für die abgeschiedenen Fettsäuren nur eine sehr niedrige J.-Z. erhalten konnte, die höchstens 5—5,5 % Ölsäuregehalt annehmen läßt. F. Hartmann[7]) wies das Vorkommen einer Verbindung von Cholesterin mit einer Fettsäure durch Verseifung nach. Er isolierte dabei eine kristallinische Substanz, die die Reaktionen des Cholesterins gab, welch letzteres aber nicht rein dargestellt wurde. Hartmann erhielt das bei 137° schmelzende Isocholesterin und wies die Abwesenheit von Glyzerin im Wollfett nach. E. Schulze[8]), welcher Wollfett aus sogenannter rauher Wolle (Landschafe) untersuchte, bestätigt die Ab-

1) Schmitz-Dumont, Dinglers p. J. 1895, **296**, 210. — 2) Päßler, Deutsche Gerberzeitung 1896, Über Neutralwollfette und deren Verwendung in der Lederindustrie. — 3) v. Cochenhausen, Dinglers p. J. 1896, **299**, 233 u. 256. — 4) Chevreul, Compt. rend. **14**, 783. — 5) Ulbricht u. Reich, Preuß. Ann. des Landw. Monatsblattes **49**, 122; Wilde, Landw. Centralbl. 1867, S. 434. — 6) Herbig, Dinglers p. J. 1896, **302**, 17. — 7) Hartmann, Über den Fettschweiß der Schafwolle, Inaug.-Diss. Göttingen 1868. — 8) Schulze, Ztschr. f. Chem. 1870, **13**, 453; Ber. 1873, **6**, 1279; J. f. prakt. Chem. 1873, 115, 173.

wesenheit von Glyzerin. Er verseifte das Fett 20 Stunden lang unter Druck mit alkoholischer Kalilauge und schied mit Wasser die freien Alkohole von den Seifenlösungen, wobei er die rohen Alkohole nach Vertreiben des Äthers in Form einer schwach gelb gefärbten, fettartigen Masse erhielt, welche nach dem Umkristallisieren aus Äther-Alkohol reines Cholesterin vom gleichen Habitus wie das aus Gallensteinen oder Gehirn isolierte Cholesterin ergab. Die Quantität des so gewonnenen Cholesterins war gering im Vergleich zu der angewendeten Wollfettmenge. Zur weiteren Aufklärung zerlegte Schulze das Wollfett durch Behandeln mit Weingeist in zwei Teile; in dem in Weingeist löslichen Teile fand er freies Cholesterin und Isocholesterin, während die zusammengesetzten Ester in dem in Weingeist schwer löslichen Teile, welcher 85—90 % des Wollfetts beträgt, enthalten sein mußten, da diese Ester vom Buttersäureester aufwärts in Alkohol schwer löslich sind, bzw. beim Erkalten aus heißer, alkoholischer Lösung sich fast vollständig wieder ausscheiden. Aus dem in Weingeist löslichen Teile erhielt Schulze bequem größere Mengen von Cholesterin. Aus dem in Alkohol unlöslichen Teile konnte Schulze nach dem Verseifen die Alkohole als Gemenge von Cholesterin und Isocholesterin mit Hilfe der Benzoësäureester abscheiden und voneinander trennen. Gemeinschaftlich mit A. Ulrich hat Schulze[1]) noch einen dritten Alkohol nachgewiesen (C: 80,14 %, H: 12,29 %), der amorph ist und weiter unter den durch Verseifung der Ester entstandenen Säuren Ölsäure und Hyaenasäure $C_{25}H_{50}O_2$. Außerdem enthält das Wollfett noch freie Fettsäuren, welche die kohlenstoffreichsten sein sollen, die sich im Wollfett vorfinden. Schulze[2]) wies weiter nach, daß Cholesterin und Isocholesterin sowohl frei als auch in der Form von zusammengesetzten Estern vorkommen. Aus den Schulzeschen Arbeiten geht hervor, daß, während die Hauptmasse des Wollfetts aus zusammengesetzten Äthern besteht, daneben ein Teil der Alkohole sowohl als auch ein Teil der Fettsäuren im freien Zustande vorkommen. E. Schulze und J. Barbieri[3]) haben auch das Wollfett aus dem schwer löslichen Fettschweiß untersucht, welcher weniger häufig ist als jener. Dieser Fettschweiß ist durch Wasser nicht vollständig entfernbar, so daß die Wolle auch nach der Flußwäsche reich an Fett ist. Die Zusammensetzung dieses Fettes erwies sich ähnlich der des zuerst untersuchten. Nach C. Buisine[4]) enthält Wollfett auch Cerotinsäurecerylester. Zur Gewinnung desselben wurde das Wollfett bei 100° mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol abdestilliert, die Barytseife dargestellt und getrocknet und diese dann mit Äther und Alkohol — und dann mit siedendem Alkohol behandelt. Aus der Lösung wird der Cerylalkohol als schwerer löslich wie die anderen gewonnen. Die fetten Säuren enthalten Cerotinsäure, welche aus der Barytseife abgeschieden werden kann. Die am schwersten verseifbaren Teile sind besonders reich an Cerotinsäure. Nach G. de Sanctis[5]) finden sich im Lanolin, der Hauptmasse nach in Form von Estern, folgende Säuren: Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$, von einer kleinen Menge der Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ und Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ und einer noch geringeren Menge der Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$, Isovaleriansäure und Buttersäure $C_4H_8O_2$ begleitet.

Marchetti[6]) isolierte einen Alkohol von der Formel $C_{12}H_{23}OH$, den er

1) Schulze, Ber. 1874, **7**, 570. — 2) Schulze, J. f. prakt. Chem. 1873, **115**, 163; 1874, **117**, 321. — 3) Schulze u. Barbieri, J. f. Landwirtschaft 1879, S. 125. — 4) Buisine, Wagners Jahresbericht 1884, **30**, 1189. — 5) de Sanctis, Chem. Centralbl. 1894, **1**, 1160. — 6) Marchetti, Chem.-Ztg. Rep. 1895, **19**, 80.

Lanolinalkohol nannte. Dieser ist zu ungefähr 1 % im Wollfett enthalten und stellt ein weißes, geruchloses Pulver dar. Er schmilzt bei 102°—104°, ist unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol. Er gibt keine Cholesterinfarbenreaktion und addiert kein Jod. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert er Lanolinsäure: $C_{12}H_{22}O_3$.

Der Nachweis des Cholesterins in Fetten wird nach E. Schulze ausgeführt, indem die zu prüfende Substanz mit Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wird. Das entstehende Cholesterinbenzoat ist in siedendem Alkohol fast unlöslich und kristallisiert aus Äther in charakteristischen, rechtwinkligen Tafeln.

In sechs Mitteilungen berichteten Darmstädter und Lifschütz[1]) über ihre Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wollfetts. Sie unterwarfen das Wollfett der fraktionierten Verseifung und fanden in der vom unverseift zurückgebliebenen Anteil abgezogenen, alkalischen Flüssigkeit das Lakton $C_{30}H_{58}O_3$ der Lanocerinsäure $C_{30}H_{60}O_4$, ferner einen alkohol- oder laktonartigen Körper $C_{11}H_{20}O$, sowie die Karnaubasäure $C_{24}H_{28}O_2$, Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ und die Fettsäuren der Seifen, die zum Waschen der Wolle gedient haben. Die Karnaubasäure läßt sich in Form des Ammonsalzes, welches in Alkohol und Wasser unlöslich sein soll, von der Myristinsäure trennen. Extrahiert man den bei oben erwähnter, fraktionierten Verseifung zurückgebliebenen Anteil mit Amylalkohol, so geht das Wollwachs in Lösung. Dasselbe wird nun auf dem Wasserbad mit alkoholischer ½ n-Kalilauge verseift und dann mit Petroläther ausgeschüttelt. In der Seifenlösung ließen sich nachweisen und teilweise mittels der Ca- und Mg-Salze trennen: Als Hauptbestandteile die Lanocerinsäure $C_{30}H_{60}O_4$, eine Dioxysäure, ausgezeichnet durch das Bestreben, in Lakton überzugehen, und zweitens die Lanopalminsäure $C_{16}H_{32}O_3$, daneben Myristinsäure, Karnaubasäure und geringe Mengen Cerotinsäure, ferner eine ölige und eine der Capronsäure ähnliche Säure, die noch nicht näher untersucht sind. Die Lanocerinsäure bildet mit Alkohol und konzentrierter Salzsäure gekocht eine in Alkohol schwer lösliche Verbindung vom Schmp. 95°—97°[2]).

Die Lanopalminsäure (Schmp. 88°) ist löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser, mit dem sie sich in geschmolzenem Zustand emulgiert; ihr Magnesiumsalz ist unlöslich in heißem Alkohol, das Kalziumsalz löslich in heißem, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Im Petrolätherauszug fanden sich von Alkoholen: Cholesterin $C_{27}H_{46}O$ (etwa 5 % des Wollwachses ausmachend), Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$, ein neuer, schwer oxydierbarer, gesättigter, vielleicht dem Cerylalkohol isomerer Alkohol vom Schmp. 60°—70°, ferner ein ungesättigter Alkohol, sowie Karnaubylalkohol $C_{24}H_{50}O$, welcher die Hauptmenge der Alkohole ausmacht, und welcher hartnäckig sehr große Mengen von Wasser zurückhält unter Bildung einer talgähnlichen Masse. 100 Teile Wollwachs liefern bei der Verseifung 33 Teile Rohalkohol, 41,6 Teile rohes, lanocerinsaures Kalium und 36,2 Teile Salze der anderen Säuren (als Kalksalze gewogen), haupsächlich der Lanopalminsäure.

1) Darmstädter u. Lifschütz, Ber. 1895, **28**, 3133; 1896, **29**, 618, 1474, 2890; 1898, **31**, 97—103, 1122—1127. — 2) Nach der Zusammenstellung von Donath u. Margosches: Das Wollfett 1900, S. 113; diese Säuren sind auch heute noch nicht näher untersucht worden.

Später bemerkten Darmstädter und Lifschütz, daß der nach der Trennung der Wachsalkohole von den Seifen erhaltene petrolätherische Auszug eine kleine Menge Cerylalkohol ausschied, neben einer Säure $C_{27}H_{54}O_2$ (kristallinisches Pulver aus Alkohol, Schmp. 78⁰—79⁰, leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff), deren Identität mit der Cerotinsäure sie noch nicht als erwiesen erachten [1]). Darmstädter und Lifschütz sind der Ansicht, die indessen nicht allgemein angenommen worden ist, daß die Cerotinsäure nur ein sehr untergeordneter Bestandteil des Wollfetts sei, und daß man bisher die der Cerotinsäure sehr ähnliche Lanocerin- und Karnaubasäure dafür angesehen habe. Stearin- und Palmitinsäure haben sie sowohl im Wollfettwachs wie im Weichfett nicht antreffen können. Durch Entfernung des Wollwachses mit Amylalkohol bleibt das Weichfett als dickflüssige Masse zurück, welches die charakteristische Hauptgruppe des Wollfetts bildet und 85—90 % desselben ausmacht. Darmstädter und Lifschütz verseiften nun dieses Weichfett durch dreistündiges Kochen mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbad. Auch hier wurde die Seife von den Alkoholen mit Petroläther getrennt. Die nun als Seifen vorhandenen Säuren machen 40—45 % des Weichfetts, die Alkohole 55—60 % aus. Die Säuren des Weichfetts enthalten weder Lanocerin- noch Lanopalminsäure, dagegen findet sich ein hoher Gehalt (etwa 40 % des sauren Teils) der vorhin erwähnten, öligen Säure, sowie erhebliche Mengen Myristin- und Karnaubasäure. Die Trennung der Alkohole des Weichfetts gelang mittels Methylalkohol, bzw. eines Gemisches von Methyl- und Äthylalkohol. Hierdurch wird eine Fraktion I, hochschmelzende, in kaltem Methylalkohol unlösliche Alkohole, geschieden von einem Gemenge eigenartiger, dickflüssiger, niedrig schmelzender, saurer, in kaltem Methylalkohol leicht löslicher Körper (Fraktion II). Beide Fraktionen sind zu gleichen Mengen in der Alkoholmasse enthalten. In Fraktion I fehlt Cholesterin anscheinend gänzlich, dagegen ist neben Ceryl- und Karnaubylalkohol in reichlicher Menge eine Substanz vorhanden, die unter den Wollfettwachsalkoholen gänzlich fehlt, und die in ihren meisten Eigenschaften dem Isocholesterin von E. Schulze glich, jedoch sich durch Kristallform, Löslichkeit und Zusammensetzung unterscheidet. Das „sogenannte Isocholesterin" von Darmstädter und Lifschütz soll die Formel haben $C_{26}H_{46}O_2$, bzw. $(C_{26}H_{45}O)_2O$, während Schulze angibt $C_{26}H_{44}O$.

Auf Grund dieser Angaben hat E. Schulze [2]) die Charakterisierung des Isocholesterins wiederholt und durch die Analyse des sorgfältig gereinigten Isocholesterinbenzoats die Formel $C_{26}H_{44}O$ von neuem bestätigt. Mit Recht bemerkt dazu Schulze, daß die Zusammensetzung des Wollfetts großen Schwankungen ausgesetzt sei; Darmstädter und Lifschütz haben für ihre Untersuchungen jedenfalls Wollfett mit viel Isocholesterin und nur wenig oder gar keinem Cholesterin in den Händen gehabt. Schulze dagegen hat mehrmals Proben untersucht, die sehr wenig Isocholesterin, dagegen 15 % und mehr Cholesterin enthielten.

---

1) Cerotinsäure rein kristallisiert aus Alkohol in dünnen Nadeln, Schmp. 78⁰—82⁰, die frühere Formel von Brodie $C_{24}H_{54}O_2$ wurde von C. Hell u. O. Hermanns angezweifelt (Ber. 1880, **13**, 1721). Schalfejew behauptete, daß die Cerotinsäure keine einheitliche Substanz sei. Dieser Meinung traten Nafzger und Zatzek bei (Liebigs Annalen 1884, **224**, 256; Monatshefte f. Chem. Bd. **3**, S. 672), Lewkowitsch und Henriques (Ztschr. f. ang. Chem. 1897, **10**, 366) gaben der Säure die Formel $C_{26}H_{52}O_2$. — 2) Schulze, Ber. 1898, **31**, 1200.

Aus der Fraktion II der Weichfettalkohole erhielten Darmstädter und Lifschütz 1. Alkohol 2a, Schmp. 76°—77°, kleine Nadeln aus Äther ohne Cholesterinfarbenreaktion.

2. Alkohol 2b, spröde, kolophoniumähnliche Substanz.

3. Alkohol 2c, hellgelbe, dicke, honigähnliche Masse, unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Dieser Alkohol 2c gibt folgende Farbenreaktion: Man löst einige Milligramme in Eisessig und setzt 4—5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu. Die Flüssigkeit färbt sich ohne Erwärmung schwach rotgelb, und beim Stehen intensiv grün und zeigt im Spektroskop ein schmales, tiefdunkles Absorptionsband im Rot zwischen C und D und einem viel schwächeren Streifen auf D. Innerhalb 10—15 Stunden geht die Farbe der Lösung durch grüngelb in braungelb über, während das Spektrum sich unverändert hält. Darmstädter und Lifschütz halten 2c für ein Hydrat des Cholesterins.

Erwärmt man Alkohol 2c mit 2—3 Teilen Benzoësäureanhydrid auf dem Wasserbad oder erhitzt 2 Stunden im offenen Gefäß auf 120°, so entstehen drei Ester, zwei feste, ein flüssiger.

Die festen Ester sind unlöslich in Methylalkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aceton und Äther.

Aus Eisessig kristallisiert das Gemisch in mikroskopisch hexagonalen Tafeln, deren Verseifung Cholesterin und Isocholesterin ergab.

Der flüssige, fettige Ester ist leicht löslich in Eisessig, wenig löslich in Methyl- und Äthylalkohol, und liefert bei der Verseifung Alkohol 2c zurück. Durch Wasserentziehung, z. B. beim Zufügen von Essigsäureanhydrid zu der mit konzentrierter Schwefelsäure versetzten Eisessiglösung geht der Alkohol 2c in ein Gemenge von Cholesterin und Isocholesterin über; umgekehrt soll sich Cholesterin (teilweise) beim 8stündigen Kochen mit doppelt normaler, alkoholischer Kalilauge in den Alkohol 2c umwandeln. Letzteres ist nach den Versuchen Herbigs höchst zweifelhaft.

Umwandlungen von Isocholesterin in Cholesterin wurden beobachtet beim Kochen der Eisessiglösung unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorzink, ferner beim Erwärmen der Lösung des Isocholesterins in viel Essigsäureanhydrid mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bis nahe zum Sieden. 100 Teile Alkohol des Weichfetts enthalten 50—54 Teile Alkohol 2c, 11 Teile sogenanntes Isocholesterin 3—4 Teile Alkohol 2a, 6—7 Teile Alkohol 2b, 24—30 Teile Nichtcholesterin, darunter Ceryl- und Karnaubylalkohol.

Darmstädter und Lifschütz haben also aus dem Wollfett gewonnen:

		auf Wollfett berechnet:
Wollwachs (nicht mit dem technischen Wollwachs zu verwechseln!): 10—15 %, davon		
Rohalkohole (Cerylalkohol, Alkohol, Schmp. 69° bis 70°, ungesättigter Alkohol, Karnaubylalkohol, Cholesterin)	33 Teile	= 3,3—5,0 %
mit Cholesterin	5 „	= 0,5—0,8 %
Lanocerinsaures Kalium	41,6 „	= 4,2—6,3 %
Kalksalze der übrigen Säuren (Lanopalmins., Myristins., Karnaubas., Cerotins., Caprons., einer öligen Säure)	36,2 „	= 3,6—5,4 %

Weichfett: 85—90 %, davon

Rohalkohole	55—60 %	= 48,9—51,8 %
mit Alkohol 2c	50—54 Teile	= 25,5—26,9 %
Isocholesterin	11 „	= 5,4—5,7 %
Alkohol 2a	3—4 „	= 1,7—1,8 %
Alkohol 2b	6—7 „	= 3,2—3,4 %
Ceryl- und Karnaubylalkohol	24—30 „	= 13,2—14,0 %
Säuren (Myristins., Karnaubas., eine ölige Säure)	40—45 %	= 36,1—38,3 %
davon ölige Säure	40 Teile	= 14,4—15,3 %

v. Cochenhausen[1]) versuchte die gesättigten Alkohole des Wollfetts direkt aus den unverseifbaren Anteilen des Wollfetts durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in Form der Schwefelsäureverbindungen zu isolieren.

Nachdem das Verhalten von reinem Cetyl- und Cerylalkohol und Cholesterin gegen Schwefelsäure festgestellt worden war, und es sich dabei ergeben hatte, daß durch Kochen der Alkalisalze der Alkoholschwefelsäuren mit Salzsäure Cetyl- und Cerylalkohol rein zurückgewonnen werden können, während Cholesterin keine Schwefelsäureverbindung bildet, sondern dabei in die neutralen Cholesterone[2]) überzugehen scheint, wurden die mit Hilfe von Aceton aus dem verseiften Wollfett isolierten Rohalkohole, etwa 33 % des Wollfetts, nach dem völligen Vertreiben des Acetons in Petroläther gelöst und unter sorgfältiger Kühlung zur Vermeidung der Bildung von schwefliger Säure mit der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die sulfurierte Masse wurde nach 20 Stunden in kaltes Wasser gegossen, die Petrolätherschicht isoliert, mit Soda neutralisiert, der Petroläther abdestilliert und die so erhaltenen Natronsalze der Sulfosäuren in 50 % igen Weingeist gelöst und mit Chlorkalzium in die Kalksalze übergeführt, aus denen nach dem Trocknen mit Aceton die vorhandenen Cholesterine entfernt wurden.

Die so erhaltenen Kalksalze wurden mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen Alkohole mit siedendem Methylalkohol behandelt. Der aus Methylalkohol zuerst sich ausscheidende Körper schmolz bei 62°, der bei stärkerem Kühlen in Eis auskristallisierende bei 42°. Die Mutterlauge ergab eine unscharf schmelzende Masse von geringer Menge. Beide Substanzen wurden in die Essigester verwandelt. Aus der V.-Z. dieser Ester ergab sich, daß der bei 62° schmelzende hauptsächlich Cerylalkohol war, der bei 42° schmelzende aber ein Gemisch anderer Alkohole mit kleinerem Molekulargewichte sein mußte. Die Alkohole addierten kein Jod, waren also als gesättigte anzusprechen.

Die isolierten Alkohole sind zu etwa 4 % im Wollfett enthalten, oder betragen 12 % des aus dem Wollfett isolierten Gemisches der Alkohole und schwer verseifbarer Ester. Von Herbig[3]) wurden aus den nach der Druckverseifung des Wollfetts mit Aceton isolierbaren Rohalkoholen durch Umkristallisieren aus Aceton Alkohole gewonnen vom Schmp. 127° und 65°. Ferner ergaben bei einem anderen Versuch 200 g Wollfett nach der Druckverseifung 100 g Acetonextrakt. Mit Methylalkohol wurden drei Fraktionen dargestellt: Fraktion I etwa 10 % der Rohalkohole schmolz bei 108°—110°, Fraktion II etwa 30 % schmolz bei 50°—52°, Fraktion III etwa 50 % bildete eine braungelbe Masse.

---

1) v. Cochenhausen, Dinglers p. J. 1897, **303**, 283. — 2) Mauthner u. Suida, Monatshefte f. Chem. Bd. **17**, S. 29. — 3) Herbig, Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898; Dinglers p. J. 1897, **303**, 283.

J. Lewkowitsch[1]) verseifte Wollfett unter Druck mit Natriumalkoholat und schüttelte die Seifen mit Äther aus. Es bildeten sich dabei drei Schichten: 1. die Ätherschicht, enthaltend die unverseifbare Substanz, 2. eine Seifenlösung und 3. eine in Wasser schwer lösliche, Seifen enthaltende Mittelschicht. Die aus der Ätherschicht isolierte, unverseifbare Substanz betrug 51,84 % und stellte eine sehr fettige Masse von lichtgelber Farbe vor vom Schmp. 46° bis 48°, J.-Z. 26,35, Acetyl-Z. 8,26. Lewkowitsch schließt daraus, daß Cetylalkohol abwesend sein muß, und daß die Cholesterinmenge nicht bedeutend sein kann. Um die alifatischen Alkohole von den Cholesterinen zu trennen, überführt Lewkowitsch die Alkohole in freie Säuren.

2. Aus der leicht löslichen Seife wurden die Fettsäuren isoliert: 25,5 %. Dieselben zeigten Schmp. 52,5°—56,5°, J.-Z. 9,95, Säure-Z. 173,88, V.-Z. 189,67, Ester-Z. 15,79. Letztere Zahl läßt auf Anwesenheit von Laktonen schließen[2]), was experimentell bestätigt wurde. Ferner wurde Wasserabspaltung aus den Säuren beim Erhitzen auf 120° festgestellt. Über 120° verlieren diese rapid Wasser, ohne daß die J.-Z. wesentlich beeinflußt wird.

3. Die Fettsäuren der schwer löslichen Seifen (26 %) zeigten J.-Z. 3,9, Säure-Z. 86,16, V.-Z. 135,86, Esterzahl 49,70.

Dieser Teil des Wollfetts enthielt also eine noch größere Menge von Laktonen als der unter 2. angeführte. P. A. Lidow[3]) fand im Wollschweiß 1,5—3 % Stickstoff; er konnte aus Lanolin nach der Verseifung einen gelben Körper isolieren, der 11,8 % Stickstoff enthielt. Demgegenüber behaupten Darmstädter und Lifschütz[4]), daß das bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas aus Wollfett entwickelte Gas kein Stickstoff sei, sondern Kohlenwasserstoffe, deren Entstehung in der unvollkommenen Verbrennung des Wollfetts bei der Stickstoffbestimmung ihre Erklärung findet. Wird nach Darmstädter und Lifschütz die Verbrennung in einem genügend langen Rohr ausgeführt, so erhält man nur 0,2 % Stickstoff. Lidow[5]) äußert in seiner Entgegnung Zweifel über die Tauglichkeit der Stickstoffbestimmungsmethode durch Verbrennen mit Kupferoxyd für Eiweißkörper, wobei er annimmt, daß der Stickstoffgehalt des Wollfetts von eiweißähnlichen Bestandteilen des Wollfetts herrührt. Herbig[6]) hat am Wollfett eine ganze Reihe von Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl ausgeführt, die nicht besonders veröffentlicht worden sind; er konnte aber an verschiedenen Proben nur 0,3 % N feststellen. Es ist indessen nicht ausgeschlossen, daß doch in gewissen Wollfettprodukten größere Mengen eiweißähnlicher Substanzen enthalten sind.

Übersicht über die Bestandteile des Wollfettes.

Die Ergebnisse der Forschungen über die chemische Natur des Wollfetts sind aus der nachstehenden Zusammenstellung[7]) ersichtlich, wobei allerdings hervorgehoben werden muß, daß diese Ergebnisse zum Teil noch nicht bestätigt, zum Teil sogar noch strittig sind.

---

1) Lewkowitsch, J. soc. chem. ind. 1896, **1**, 31; Chem. Revue 1896, **3**, 82. — 2) Lewkowitsch, J. soc. chem. ind. 1892, S. 137; Chem. Centralbl. 1892, S. 652; Dinglers p. J. 1894, **292**, 92. — 3) Lidow, Chem.-Ztg. 1897, **21**, 521; Chem. Centralbl. 1897, **2**, 445. — 4) Darmstädter u. Lifschütz, Chem.-Ztg. 1898, **22**, 310. — 5) Lidow, Chem.-Ztg. 1898, **22**, 310, 433. — 6) Herbig, Die Abfallprodukte der Wollwäschereien 1900, Ztschr. f. die gesamte Textilindustrie 1899/1900, S. 195. — 7) „Das Wollfett", Donath u. Margosches 1900.

a) Substanzen bekannter Zusammensetzung:

Säuren: Essigsäure CH_3COOH (Schulze),
Buttersäure $C_3H_7 \cdot COOH$ (Schulze, Sanktis).
Isovaleriansäure C_4H_9COOH (Sanktis),
Capronsäure $C_5H_{11} \cdot COOH$ (Sanktis),
Myristinsäure $C_{13}H_{27}COOH$ (Darmstädter, Lifschütz),
Palmitinsäure $C_{15}H_{31}COOH$ (Schulze, Sanktis),
Stearinsäure $C_{17}H_{35}COOH$ (Ulbricht u. Reich, Sanktis),
Karnaubasäure $C_{23}H_{42} \cdot COOH$ (Darmstädter, Lifschütz),
Hyaenasäure $C_{24}H_{49}COOH$ (Schulze[1]),
Cerotinsäure $C_{25}H_{51}COOH$ (von mehreren Autoren nachgewiesen),
Ölsäure $C_{17}H_{33}COOH$ (von mehreren Autoren nachgewiesen),
Lanopalminsäure $C_{16}H_{32}O_3$ (Darmstädter, Lifschütz),
Lanocerinsäure $C_{30}H_{68}O_4$ (Darmstädter, Lifschütz),
Benzoësäure C_6H_5COOH (?) (Schulze),
Cholansäure $C_{26}H_{40}O_4$ (Lifschütz).

Alkohole: Lanolinalkohol $C_{12}H_{23}OH$ (Manchetti),
Karnaubylalkohol $C_{24}H_{49}OH$ (Darmstädter, Lifschütz),
Cerylalkohol (von mehreren Autoren nachgewiesen),
Cholesterin $C_{27}H_{46}O$ (von mehreren Autoren nachgewiesen),
Isocholesterin $C_{26}H_{44}O$ (von mehreren Autoren nachgewiesen),
Oxycholesterin $C_{26}H_{44}O_2$ (Lifschütz).

Laktone: Lanocerinsäurelakton $C_{30}H_{58}O_3$ (Darmstädter, Lifschütz),
$C_{11}H_{22}O$ (?) (Darmstädter, Lifschütz).

Äther: Oxycholesterinäther $(C_{26}H_{43}O)_2O$ (?) (Darmstädter, Lifschütz).

b) Substanzen unbekannter Zusammensetzung:

Säuren: eine ölige Säure (Darmstädter, Lifschütz),
eine der Capronsäure ähnliche (Darmstädter, Lifschütz),
eine der Cerotinsäure ähnliche (Darmstädter, Lifschütz).

Alkohole: ein amorpher Alkohol (Schulze),
ein dem Cerylalkohol isomerer (Darmstädter, Lifschütz),
ein ungesättigter Alkohol (Darmstädter, Lifschütz),
ein Alkohol 2a (Darmstädter, Lifschütz),
ein Alkohol 2b (Darmstädter, Lifschütz),
mehrere Alkohole von kleinem Molekulargewicht und verschiedenen Schmelzpunkten (Darmstädter, Lifschütz).

Nach Röhmann[2]), der das Wollfett neuerdings untersucht hat, soll es neben Cholesterin Cerylalkohol und andere Fettalkohole mit niedrigerem C-Gehalt enthalten. Karnaubylalkohol konnte der Verf. nicht nachweisen und das Isocholesterin wird von ihm für ein Gemisch von Cholesterin mit Cerylalkohol angesehen. Von Säuren wurden Cerotinsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure, ein Gemisch von flüssigen Säuren, eine Oxystearinsäure (?) und „Harzsäuren" nachgewiesen. Das Lanocerinsäurelakton konnte wieder gefunden werden, dagegen die Lanocerinsäure selbst nicht. Die früher gefundenen Karnauba- und Myristinsäuren sollen Gemische sein.

1) Vgl. jedoch Fußnote 1 S. 664. — 2) Röhmann, Biochem. Ztschr. 1916, **77**, 298.

3. Prüfung, Analyse des Wollfetts und der Wollfettpräparate.

Die Prüfung der Handelswollfette erfolgt hauptsächlich nach den allgemein üblichen Methoden der Fettanalyse, wobei die Feststellung der physikalischen und chemischen Kennzahlen an erster Stelle zu nennen ist. Charakteristisch ist für das Wollfett, wie schon bereits erwähnt wurde, daß der Begriff der „Konstanten" gerade für das physikalische und chemische Verhalten keine Geltung besitzt. Denn wie aus dem vorhergehenden Abschnitt zu ersehen ist, variieren diese Kennzahlen innerhalb außerordentlich weiter Grenzen. Die Ursache dieses Verhaltens ist begründet in der stark wechselnden Zusammensetzung der Wollfette. Indessen gibt die Bestimmung des Schmelzpunktes, der Säurezahl, der Verseifungszahl, der Jodzahl und der unverseifbaren Anteile Anhaltspunkte über die Herstellung und auch z. T. über die Verwendbarkeit des Wollfetts für bestimmte Zwecke. Die Prüfungen auf Wasser, Aschegehalt, Chlor, Beimischung fremder Fette und Mineralöle würde hier ebenfalls mit zu besprechen sein. Das für kosmetische und medizinische Zwecke anzuwendende Lanolin[1]) muß frei sein von Spuren von Chlor, Metallen, Glyzerin oder Triglyzeriden, Seifen und Salzen. Es darf weder einen unangenehmen Geruch zeigen noch mechanische oder färbende Verunreinigungen besitzen. Für medizinische Zwecke verwendetes Lanolin muß beim Ausschmelzen mit 5 Teilen Wasser im Dampfbade nach einer halben Stunde vollkommen schaumfrei erscheinen und dabei ein bei 38°—40° schmelzendes, hellgelbes Fett liefern, während das Schmelzwasser klar sein muß und beim Verdampfen nicht über 0,102 % Rückstand hinterlassen darf. Das aus dem Lanolin ausgeschmolzene Fett soll beim Lösen in Chloroformäther keinen Rückstand hinterlassen.

Vorschrift für Lanolinprüfung.

Auf dem II. internationalen Kongreß zur Unterdrückung von Verfälschungen von Lebensmitteln, Drogen und chemischen Rohstoffen zu Paris 1909[2]) wurde für die Lanolinprüfung folgende Vorschrift aufgestellt.

Wasserfreies Lanolin soll die J.-Z. 20—26 zeigen und folgenden Bedingungen entsprechen:

1. Gießt man zu Schwefelsäure eine Lanolinlösung in Chloroform (1:50), so bildet sich an der Berührungsstelle eine braunrote, lebhaft gefärbte Zone, die ihre Intensität durch 24 Stunden behält.

2. Eine Lösung von 2 g Lanolin in 10 ccm Äther soll auf Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleïn farblos bleiben und erst durch $^1/_{10}$ ccm $^1/_{10}$ n. Kalilösung rot gefärbt werden.

3. Läßt man auf dem Wasserbad 10 g Lanolin in 50 ccm Wasser schmelzen, so soll sich nach dem Erkalten das Fett leicht vom Wasser scheiden und eine gelbliche Schicht bilden. Das Wasser darf keinen Rückstand geben und beim Erhitzen mit Kalkwasser keine Lackmus blau färbenden Dämpfe entwickeln. 10 ccm der filtrierten, wässrigen Lösung sollen auf Zusatz von 2 Tropfen einer 1 ‰ $KMnO_4$-Lösung gefärbt bleiben.

4. Wird 1 g Lanolin in 20 ccm absolut. Alkohol geschmolzen und nach dem Erkalten mit einer 1 %igen alkoholischen Silbernitratlösung versetzt, so darf die Lösung nicht trübe werden.

---

1) Chem. Ind. 1894, **17**, 149. — 2) Chem.-Ztg. 1909, **33**, 1246.

5. Lanolin darf höchstens 0,2 % Asche geben, welche angefeuchtetes Lackmuspapier nicht blau färben darf.

Insofern die Bestimmungsmethoden der chemischen Kennzahlen für das Wollfett eine Änderung zu erfahren haben, ist das Nötige bereits im 2. Abschnitt bei der Jodzahl und Verseifungszahl gesagt worden. Es ist darnach zu beachten, daß bei Bestimmung der Verseifungszahl 2 g Wollfett mit 30 ccm $^1/_2$ normaler, alkoholischer Kalilauge in einem Erlenmeyer von 200 ccm Inhalt 1—2 Stunden am Rückflußkühler über freiem Feuer auf dem Drahtnetz unter öfterem Umschütteln (alle 10—15 Minuten) gekocht werden. Der Inhalt des Erlenmayers wird mit 200—250 ccm heißem, neutralen Alkohol in ein Becherglas gespült und heiß mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure der Überschuß des Ätzkalis zurückgemessen. Das Überspülen in ein Becherglas ist vielleicht nur dann nötig, wenn man anschließend das Unverseifbare bestimmen will. Zusatz von 1 ccm $^1/_{10}$ % iger Phenolphthaleïnlösung. Blinder Versuch unter genau gleichen Bedingungen. Für das Glasmaterial empfiehlt sich das von Hefelmann[1]) vorgeschlagene Jenenser Glas von Schott & Gen. Marke 100. Es empfiehlt sich ferner als Kontrollversuch die Verseifung in petrolätherischer Lösung, wie S. 653 bereits angegeben, mit $^1/_4$ stündiger Kochdauer oder kalt nach Henriques mit 24 stündiger Reaktionsdauer auszuführen. Für die Ausführung der Jodzahlbestimmung ist zu beachten, daß die Wijssche Methode (1 stündige Einwirkung) bedeutend höhere Zahlen als die Methode von Hübl-Waller (24 stündige Einwirkung) gibt. Es könnte, unter Beachtung der Versuche von Herbig (S. 656), sich vielleicht empfehlen, mit der ursprünglichen Hüblschen Lösung, 24 stündiger Einwirkungsdauer und einem Jodüberschuß von vielleicht 200—300 % der theoretischen Menge zu arbeiten. Letztere Bedingung ist ungefähr ja einhaltbar, da man als Jodzahl 20—30 für Wollfett annehmen kann.

Bestimmung der unverseifbaren Substanzen nach Herbig.

Die Bestimmung der unverseifbaren Teile erfolgt im Wollfett nach dem Verfahren von Herbig[2]) durch Extraktion der getrockneten Kalksalze mit Aceton.

Diese unverseifbaren Anteile bestehen nach der Verseifung am Rückflußkühler aus Alkoholen und geringen Mengen schwer verseifbarer Ester. Die Ausführung ist folgende:

2 g Wollfett werden, wie vorhin angegeben, am Rückflußkühler mit 30 ccm $^1/_2$ n-alkoholischer Kalilauge in einem Erlenmeyer von 300—400 ccm verseift, neutralisiert und die erhaltene Seifenlösung durch Destillation von der Hauptmenge des Alkohols befreit; die Lösung wird dann mit 50 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und nun, wenn eine Trübung vorhanden, so viel Alkohol zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Man erhitzt auf 70° bis 75° und versetzt gleich im Erlenmeyer mit so viel Chlorcalciumlösung, daß ein geringer Überschuß vorhanden ist. Man gibt die 50° warme Chlorcalciumlösung in dünnem Strahl unter lebhaftem Rühren in die Seifenlösung, verdünnt dann mit der doppelten Menge Wasser, welchem man einige ccm alkoholischer Lauge zugegeben hat, und läßt erkalten. Die Kalksalze setzen sich, sobald die Fällung normal verläuft, in Form eines weißgelblichen, fein-

1) Hefelmann, Ztschr. f. öffentl. Chemie 1897, **3**, 241. — 2) Herbig, Dinglers p. J. 1895, **297**, 135 u. 160. Das Verfahren ist nach den bisher gemachten Erfahrungen etwas abgeändert worden.

körnigen (nicht klumpigen, dann ist Fällung fehlerhaft) Niederschlags schnell ab, so daß die Flüssigkeit sehr bald klar wird. Die gesamte Flüssigkeit soll 200—300 ccm betragen. Man dekantiert auf ein genügend großes Filter und wäscht mit sehr verdünntem Alkohol (1:20) so lange nach, bis der so vollständig wie möglich auf das Filter gebrachte Niederschlag ausgewaschen ist. Dieses ist erreicht, wenn das Waschwasser mit $AgNO_3$-Lösung nur noch opalisiert. Diese Reaktion beruht nicht auf AgCl-Bildung, sondern auf der Bildung von fettsauren Silbersalzen, da das Waschwasser stets noch Kalksalze in Spuren zu lösen vermag. Man entfernt dann das Filter vom Trichter und breitet es auf dicker Fließpapierunterlage aus, wobei man mittels eines glatten Spatels den Niederschlag ohne Substanzverlust gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Das Filter wird im Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur innerhalb 48 Stunden getrocknet. Alsdann bringt man den Niederschlag mit dem Filter zusammengefaltet in eine Papierhülse in den Soxhletapparat und extrahiert, nachdem man die im Erlenmeyer vorhandenen Reste mittels siedenden Acetons quantitativ dazu gebracht hat, mit chemisch reinem, frisch destilliertem Aceton 3 Stunden lang.

Das Aceton läuft schon nach halbstündiger Extraktion farblos ab. Man destilliert das Aceton auf dem Wasserbad ab, spült den Rückstand mit reinem Äther in ein gewogenes Bechergläschen, läßt den Äther verdunsten, erhitzt dann in der von Herbig für die Wasserbestimmung in Ölen [1]) angegebenen Weise über kleiner Flamme unter lebhafter Bewegung des Gläschens 1—2 Minuten und dann noch eventuell $^1/_2$ Stunde bei 100°. Um eine gute Übereinstimmung der einzelnen Bestimmungen zu erzielen, muß darauf geachtet werden, daß die Fällung bei der angegebenen Temperatur erfolgt. Ist die Temperatur zu niedrig, so fallen die Kalksalze in so feinverteilter Form aus, daß die Filtration erschwert oder ganz unmöglich gemacht wird. Erfolgt die Fällung bei zu hoher Temperatur, so schmelzen die Kalksalze, ballen sich zusammen und es kann erstens eine Zersetzung der Salze eintreten, zweitens aber vermögen die flüssigen Massen nicht nur unzersetzte Kaliseife, welche sich dadurch der Einwirkung des Fällungsmittels entzieht, sondern auch unverseifbare Bestandteile einzuschließen, welche dadurch dem Lösungsvermögen des Acetons entzogen bleiben.

Ferner ist auf die Reinheit des Acetons besonders zu achten und endlich müssen die zur Verbindung der einzelnen Teile des Extraktionsapparats verwendeten Korke zur Entfernung der in Aceton löslichen harzigen Bestandteile gut mit Äther, Alkohol und Aceton ausgekocht sein.

Wertbestimmung von Wollfett nach v. Cochenhausen.

Zur Wertbestimmung von Wollfett hat v. Cochenhausen [2]) einen Gang ausgearbeitet, der zwar in seiner Ausführung etwas zeitraubend ist, aber die Möglichkeit bietet, etwaige Streitfälle zu entscheiden. Danach erfolgen die Einzelbestimmungen:

1. Fremde Stoffe werden bestimmt, indem man eine gewogene Menge Wollfett in Äther löst, die Lösung durch ein bei 100° getrocknetes, gewogenes Filter filtriert, mit Äther auswäscht, das Filter bei 100° trocknet und wägt. In dem Rückstand kann die Asche bestimmt werden.

---

1) Herbig; Chem. Revue 1906, **13**, 187, 241. — 2) v. Cochenhausen, Dinglers p. J. 1894, **292**, 91 u. 112.

2. Wassergehalt. Die Bestimmung des Wassergehalts durch Trocknen bei 100°—110° ist deshalb unmöglich, weil bei längerem Trocknen die freien Fettsäuren z. T. derartig verändert werden, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur durch alkoholische Kalilauge nicht neutralisiert werden. Diese Veränderung beruht wahrscheinlich auf Anhydrid- oder Laktonbildung. Ansichten hierüber sind von Tatlock[1]), Fahrion[2]) und Lewkowitsch[3]) ausgesprochen worden. Für gewöhnlich wird die Wasserbestimmung durch Trocknen des Wollfetts bei 100°—110° bis zur Gewichtskonstanz ausgeführt. Man verwendet 10 g zu dieser Bestimmung und soll (Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette 1897, S. 620) zuerst unter Zusatz kleiner Mengen von Alkohol auf dem Wasserbad, dann bei 100°—110° im Luftbade trocknen. Einwandfrei ist diese Methode nicht, da die Möglichkeit der Bildung flüchtiger Fettsäureäthylester vorliegt, wodurch Fehler entstehen können. Utz[4]) fand bei 4 Proben gereinigter Fette 0,33 %, 0,51 %, 0,35 %, 0,32 %, bei rohem Wollfett 0,56 %, beim Trocknen im Luftbad bei 100°—110° bis zur Konstanz. Wie Herbig[5]) durch Versuche nachgewiesen hat, ist es richtiger, den Wassergehalt in der Weise zu bestimmen, daß man in einem Bechergläschen 4 g direkt über kleiner Flamme unter lebhafter Bewegung einige Augenblicke lang sehr vorsichtig erhitzt, nach dem Erkalten wägt und dieses Verfahren wiederholt, bis annähernde Gewichtskonstanz eingetreten ist. Die Fettmasse kommt so nur in sehr dünnen Schichten mit den erwärmten Glaswandungen in Berührung und der Wasserdampf kann ungehindert entweichen, was in dickeren Fettschichten entschieden erschwert ist. Bei anderen Bestimmungen in der Fettanalyse[6]), wo namentlich das Vorhandensein flüchtiger Fettsäuren und anderer Stoffe noch mehr Anlaß zu Fehlerquellen bei der Wasserbestimmung gegeben hat, hat sich dieses Verfahren sehr bewährt.

3. Zur Bestimmung der Säurezahl wägt man in tarierte Kölbchen 2—3 g Fett ein. Die Zurückwägung erfolgt, da geschmolzenes Wollfett die Temperatur der Umgebung nur sehr langsam anzunehmen scheint, erst nach mehreren Stunden. Das Fett wird dann, je nach seiner Färbung in 50 bis 100 ccm Äther gelöst, mit Phenolphthaleïn versetzt und mit $^1/_5$ normaler, alkoholischer Kalilauge bis zu schwacher Rotfärbung titriert. Die Verwendung von $^1/_{10}$ Normallauge, wie von anderen vorgeschlagen wird, ist vielleicht bei hellfarbigen Fetten mit sehr geringen Mengen freier Säuren empfehlenswerter. Nach B. Fischer soll die Säurezahl 2,8 nicht überschreiten. Eine Anzahl von Säurezahlen ist auf S. 679 angegeben.

4. Die Abscheidung der freien Fettsäuren wird bewirkt, indem man 50 g Wollfett in 500 ccm Äther löst, mit doppeltnormaler Kalilauge neutralisiert und zweimal mit je 300 ccm 30 %igem Alkohol ausschüttelt. Die Lösungen trennen sich schnell; scheiden sich an der Trennungsschicht schwer lösliche Kalisalze ab, so werden diese abfiltriert. Die vereinigten Seifenlösungen werden im Wasserbad fast zur Trockne verdampft, in 1 l 50 %igem Alkohol gelöst, auf 30° abgekühlt und mit 100 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Hierbei scheidet sich an der Trennungsschicht zwischen Alkohol im Petroläther ein schwer lösliches Kalisalz ab; dasselbe wird abfiltriert, zusammen mit

1) Tatlock, Ztschr. f. ang. Chem. 1890, **3**, 559. — 2) Fahrion, Chem.-Ztg. 1893, **17**, 434. — 3) Lewkowitsch, Journ. soc. chem. ind. 1890, S. 846; 1892, S. 134. — 4) Utz, Chem. Revue 1906, **13**, 249. — 5) Herbig, Chem. Revue 1906, **13**, 241. — 6) Herbig, ebenda 1906, **13**. 242.

den zuerst abgeschiedenen Mengen im Extraktionsapparat mit Petroläther extrahiert und später mit den in Weingeist gelösten Salzen weiter verarbeitet. Die alkoholische Seifenlösung, aus welcher sich, wenn die Temperatur nicht unter 30⁰ fällt, keine Kalisalze mehr abscheiden, wird noch 4mal mit je 100 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Die alkoholische Lösung, vereinigt mit den extrahierten, schwer löslichen Kalisalzen wird zum Kochen erhitzt, filtriert, der Alkohol verjagt und die Fettsäuren mit Salzsäure abgeschieden. Diese werden mehrere Male mit heißem Wasser zur Entfernung der Salzsäure behandelt, dann erst an der Luft und noch eine halbe Stunde bei 100⁰ getrocknet. Man erhält so 8—10 g freie Fettsäuren.

5. Bestimmung der Säurezahl bzw. des Molekulargewichts der abgeschiedenen Fettsäuren.

Hier ist zu beachten, daß die Fettsäuren beim Trocknen in Verbindungen übergehen, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht mit Kali vereinigen. Man muß deshalb 2,5—3 g der Fettsäuren mit 30 ccm $^1/_2$ Normalalkali eine Stunde am Rückflußkühler kochen, mit heißem Alkohol auf 150 ccm verdünnen und heiß mit $^1/_2$ n. Salzsäure titrieren. Ist die Lösung genügend heiß und verdünnt, so scheiden sich keine Kalisalze aus.

6. Bestimmung der Verseifungszahl erfolgt wie vorher angegeben.

7. Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren erfolgt wie früher S. 660 angegeben. Nach beendeter Destillation wird der Inhalt des Kolbens in dieselbe Porzellanschale gebracht, in welcher vor der Destillation der Alkohol aus dem am Rückflußkühler verseiften Wollfett vertrieben worden war, und durch Behandeln mit heißem Wasser von der Schwefelsäure befreit. Das Gemisch von Fettsäuren, Alkoholen und schwer verseifbaren Stoffen läßt man zuerst an der Luft trocknen, bringt es auf ein gewogenes Uhrglas, trocknet 1 Stunde lang bei 100⁰ und wägt nach 12stündigem Stehen. Kolben und Porzellanschale werden mit Petroläther ausgespült, die Waschwässer mit Petroläther geschüttelt, der Petroläther in einem gewogenen Becherglas verdunstet und das Gewicht des Rückstandes zur Hauptmenge addiert.

8. Bestimmung der „Säurezahl des aufgeschlossenen Wollfetts" erfolgt wie bei der Bestimmung der Säurezahl der freien Fettsäuren angegeben ist.

9. Die Abscheidung der nichtflüchtigen Fettsäuren erfolgt wie bei der Abscheidung der freien Fettsäuren beschrieben wurde.

10. Die Bestimmung der Säurezahl und des Molekulargewichts der Gesamtfettsäuren wird ausgeführt wie angegeben.

Berechnung der Analysenresultate: Ein Wollfett gab nach Ausführung der Untersuchung, wie oben beschrieben, folgende Durchschnittswerte aus drei Bestimmungen.

2. S.-Z. des Wollfetts	49,77
4. S.-Z. der freien Fettsäuren	192
4a. Molekulargewicht der freien Fettsäuren	292
5. V.-Z. des Wollfetts	124
6. Die flüchtige Fettsäure in 1000 Teilen des Wollfetts brauchte KOH	7,97 g
6a. Gesamtfettsäure (excl. flüchtige) Alkohole + schwer verseifbare Stoffe	98,25 %
7. S.-Z. des aufgeschlossenen Wollfetts	114,6
9. S.-Z. der Gesamtfettsäuren (excl. flüchtige) . . .	173,1
9a. Molekulargewicht der Gesamtfettsäuren (excl. flüchtige)	323

Aus den bei der Untersuchung erhaltenen Werten kann berechnet werden:

1. freie Fettsäure;
2. gebundene Fettsäure
   a) flüchtige,
   b) nichtflüchtige;
3. Alkohole und schwer verseifbare Stoffe;
4. Wasser.

Wenn man den Bestandteilen des Wollfetts allgemeine Formeln gibt, freie Alkohole und schwer verseifbare Stoffe nicht berücksichtigt, so verläuft der Verseifungsprozeß in folgender Weise:

$$\underset{\text{freie Fettsäure}}{xC_nH_{2n+1}COOH} + yC_nH_{2n+1}COOC_nH_{2n+1} + (x+y)KOH$$
$$= xC_nH_{2n+1}COOK + yC_nH_{2n+1}COOK + yC_nH_{2n+1}OH + xH_2O.$$
$$xC_nH_{2n+1}COOK + yC_nH_{2n+1}COOK + xC_nH_{2n+1}OH + \\ + (x+y)HCl$$
$$= \underset{\text{freie Fettsäure}}{xC_nH_{2n+1}COOH} + \underset{\text{gebundene Fettsäure}}{yC_nH_{2n+1}COOH} + \underset{\text{gebundener Alkohol}}{yC_nH_{2n+1}OH} + \\ + (x+y)KCl$$

Die unlöslichen, direkt gewogenen Stoffe des aufgeschlossenen Wollfetts 6a enthalten demnach gegenüber dem angewendeten Wollfett $yH + yHO = yH_2O$ mehr. Zum Neutralisieren der freien Fettsäuren ist $x KOH$(2), zum Verseifen des Wollfetts $(x+y) KOH$(5) nötig, demnach ist die Differenz der beiden Kalimengen äquivalent der bei der Verseifung der leicht verseifbaren Neutralfette hinzukommenden Menge Wasser. Da 100 g Wollfett heiß verseift 12,400 g $(x+y) KOH$(5) und kalt neutralisiert 4,947 g $KOH = x KOH$ (2) verlangen, so sind zur Verseifung der leicht verseifbaren Neutralfette 12,4 — 4,947 g = 7,453 = 4 KOH nötig, welche 2,396 g Wasser äquivalent sind. Nach obigen Zersetzungsgleichungen ist die Hälfte dieser Wassermenge in gebundenen Fettsäuren, die andere Hälfte in den gebundenen Alkoholen enthalten. Da jedoch beim Trocknen der Fettsäuren sich Anhydride (Laktone) bilden, so ist ein Teil des Wassers bei der Umwandlung dieser Anhydride in Hydrate verbraucht worden. Da die Menge dieser Anhydride etwa 2 bis 3 % beträgt, so ist bei Annahme des Molekulargewichts der nichtflüchtigen Wollschweißfettsäuren von 348, hierzu nur 0,14 % H_2O erforderlich. Es kommen also auf die Anhydride der freien Fettsäuren 0,14 %, auf die gebundenen Fettsäuren und Alkohole je 1,128 % Wasser, so daß die Einzelbestandteile, welche bei der Analyse von 100 g Wollfett gefunden werden = 100 + 0,14 + 1,128 + 1,128 = 102,4 g betragen müssen.

Infolge der beim Erwärmen der Fettsäuren wahrscheinlich eintretenden Anhydridbildung mußte auch das Gewicht des aufgeschlossenen Wollfetts zu niedrig (6a) gefunden werden. Die Differenz 102,4 — 98,25 = 4,15 % ist jedoch nicht bloß durch Wasserverlust entstanden. Sie rührt zunächst von den flüchtigen Fettsäuren her, deren Menge weiter unten zu 2,2 % berechnet wird, so daß noch 1,95 % fehlen. Für die aus dem Wollfett gewonnenen Gesamtfettsäuren ist S.-Z. = 173,1, Molekulargewicht = 323, während als S.-Z. nach 1 stündigem Trocknen beim kalten Titrieren = 140 gefunden wurde. Abnahme = 33, so daß etwa der 5. Teil der Gesamtfettsäuren in An-

hydride übergegangen ist. Da nun in diesem Wollfett 65,51 % Gesamtfettsubstanz (excl. flüchtige) mit dem Molgewicht 323 vorhanden ist, so sind etwa 13 % der Säuren in Anhydride übergegangen, was einem Wasserverlust von 0,72 % entspricht (323 : 18 = 13 : x). Hiernach muß als wirkliches Gewicht des aufgeschlossenen Wollfetts 98,25 + 0,72 = 98,97 (99 %) angenommen werden, so daß mit Hinzurechnung von 2,20 % flüchtigen Fettsäuren noch 1,2 % fehlen. Diese werden von Cochenhausen als Wasser angenommen.

Berechnung der freien Fettsäuren: S.-Z. des Wollfetts (2) = 49,47 S.-Z. der freien Fettsäure (4) = 192.

Da 192 KOH 1000 Fettsäure neutralisieren, so werden durch 4,947 KOH x = 25,77 % angezeigt.

Berechnnng der flüchtigen Fettsäuren: Beim Neutralisieren des Destillats, welches 100 g Wollfett entspricht, wurde 0,797 g KOH (6) verbraucht. Bei Annahme des Molekulargewichts der Capronsäure = 116 würden 1,65 % flüchtige Fettsäure zugegen sein. Aus der V.-Z. (5) = 124, der S.-Z. des aufgeschlossenen Wollfetts (7) = 114,6 und dem korrigierten Gewicht desselben (6a) = 98,25 + 0,72 = 98,97 geht hervor, daß die Menge der flüchtigen Fettsäuren größer ist. Da 100 Teile aufgeschlossenes Wollfett 11,46 KOH brauchen, so sind für 99 Teile 11,34 KOH nötig. Diese Zahl nun müßte mit der Menge Kali, welche für 100 Teile Wollfett nötig ist, nämlich 12,4 übereinstimmen, wenn keine flüchtigen Fettsäuren zugegen wären. Die Differenz 1,06 drückt also die Menge Kali aus, welche den flüchtigen Fettsäuren entspricht. Das gibt bei 116 = Molekulargewicht der flüchtigen Fettsäuren (Capronsäure) 2,20 % flüchtige Fettsäure.

Berechnung der Gesamtfettsäuren (excl. flüchtige) S.-Z. des aufgeschlossenen Wollfetts (7) = 114,6. 99 Teile aufgeschlossenes Fett brauchen 11,34 Teile KOH. S.-Z. der Gesamtfettsäuren (9) = 173,1. Wenn 173,1 KOH 1000 Teile Fettsäure neutralisieren, so entsprechen 11,34 x = 65,51 % Gesamtfettsäuren, so daß 65,51 — 25,77 = 39,74 % gebundene, nichtflüchtige Fettsäuren vorhanden sind.

Berechnung des Molekulargewichts der gebundenen, nichtflüchtigen Fettsäuren. Da 65,51 Teile Gesamtfettsäuren aus 25,77 freien und 39,74 gebundenen bestehen, so enthalten 1000 Teile Gesamtfettsäuren 393,4 Teile freie und 606,6 Teile gebundene Fettsäuren. Da 1000 Teile Gesamtfettsäuren 173,1 Teile KOH und 393,4 Teile freie Fettsäuren (S.-Z. = 192), 75,53 Teile KOH brauchen, so entfallen auf 606,6 Teile gebundene Fettsäure 97,57 Teile KOH oder auf 1000 Teile 160,8 KOH. Das Molekulargewicht der nichtflüchtigen, gebundenen Fettsäuren ist demnach 348.

Es ergibt sich aus diesen Berechnungen folgende Znsammensetzung des Wollfetts.

1. Freie Fettsäuren (Hydrate) (Molekulargew. 292)	25,77 %
2. Gebundene Fettsäuren (Hydrate):	
a) flüchtige	2,20 %
b) nichtflüchtige (Molekulargewicht 348)	39,74 %
3. Freie und gebundene Alkohole, schwer verseifbare Stoffe	33,48 %
4. Wasser u. fremde Stoffe	1,2 %
	102,39 %

Gesamtsäurezahl nach Ulzer und Seidel.

Die Bestimmung der Gesamtsäurezahl nach Ulzer und Seidel am Wollfett, ähnlich wie es Benedict und Mangold[1]) bei der Analyse des Bienenwachses getan, empfehlen F. Ulzer und H. Seidel[2]) auch für die Analyse des Wollfetts. Sie verstehen unter Gesamtsäurezahl diejenige Menge von Kalihydrat in Zehntelprozenten, welche jene Mischung aus Fettsäuren und Fettalkoholen zur Neutralisation bedarf, die man erhält, wenn das Wollfett verseift und die Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt wird. Diese Mischung nennen sie „aufgeschlossenes Wollfett". Dieses enthält nicht mehr die im Wollfett vorhandenen flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren.

Zur Ermittlung der Gesamtsäurezahl lösen Ulzer und Seidel in einer halbkugeligen Porzellanschale von 350—500 ccm 20 g KOH in 20 ccm Wasser, erhitzen zum Sieden und rühren 20 g geschmolzenes Wollfett ein, kochen 1 Minute unter Umrühren, erhitzen die Schale auf dem Wasserbad weiter unter Rühren bis zur Entstehung eines dicken, gleichmäßigen Seifenbreies und stellen die Schale behufs Beendigung der Verseifung 2 Stunden in den Dampftrockenschrank. Die Seifenmasse wird dann in 250 ccm Wasser andauernd kochend gelöst unter Ersatz des verdampfenden Wassers und schließlich mit 40 ccm vorher mit Wasser verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach Klärung der Fettschicht läßt man diese erstarren und kocht den Kuchen wiederholt mit Wasser aus zur Entfernung der Salzsäure. Der mit Filtrierpapier getrocknete Fettkuchen dient nach Austrocknung im Dampfschrank zur Bestimmung der Gesamtsäurezahl. 6—8 g des aufgeschlossenen Wollfetts werden mit säurefreiem Alkohol übergossen, auf dem Wasserbad erhitzt und nach Zusatz von Phenolphthaleïn titriert. Es wurde so bei verschiedenen Wollfetten eine Gesamtsäurezahl von 96,4—101,9 erhalten. Durch Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl 6,7—9,9 ergab sich der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren zu 2—3 %. W. Fahrion[3]) erhielt keine übereinstimmenden Werte für die Gesamtsäurezahl einer und derselben Probe Wollfett. Die Gewinnung des aufgeschlossenen Fettes nahm Fahrion allerdings in anderer Weise vor als Ulzer und Seidel. Hierzu ist zu bemerken, daß bei der Bestimmung der Säurezahl des aufgeschlossenen Wollfetts, also der Gesamtsäurezahl nach v. Cochenhausen, dieses aufgeschlossene Fett mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht wird, um die beim Trocknen der Wollfettsäuren entstandenen Anhydride zu zerlegen. Es wird also die Gesamtsäurezahl nach v. Cochenhausen größer sein als die nach dem Verfahren von Ulzer und Seidel gewonnenen Werte, abgesehen davon, daß die verschiedenartigen Aufschließungsmethoden (nach v. Cochenhausen: „Verseifung mit $^1/_2$ n. alkoholischer Lauge 2 Stunden am Rückflußkühler, nach Ulzer und Seidel: Erhitzen mit ganz konzentrierter, wässeriger Lauge) auch eine verschieden weitgehende Verseifung herbeiführen werden.

Physikalische und chemische Kennzahlen.

Über die physikalischen und chemischen Kennzahlen und Analysen von Wollfettprodukten mögen einige Zusammenstellungen hier folgen.

---

1) Benedict u. Mangold, Chem.-Ztg. 1891, **15**, 15 — 2) Ulzer u. Seidel, Ztschr. f. ang. Chem. 1896, **9**, 49. — 3) Fahrion, ebenda 1898, **11**, 271.

Holde[1]) gibt folgende Werte an:

Spez. Gew.	0,970
Schmp.	39°—42°
V.-Z.	82—130
J.-Z. des Fettes	17—27
J.-Z. der Fettsäuren	17
Hehnersche Zahl	60
Schmp. der Fettsäuren	41,8°
Erstp. der Fettsäuren	40°

Lewkowitsch[2]); Analyse einer als „Yorkshire grease" landesüblichen Marke:

Flüchtige Fettsäuren	1,28 %
Unlösliche freie Fettsäuren	20,22 %
Gebundene Fettsäuren	48,47 %
Alkohole	36,47 %

J. Päßler, Über neutrale Wollfette der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei:

Wasser	0,10 %
Asche	0,03 %
Nichtfett	0,61 %
Leicht verseifbares Fett	38,80 %
Schwer „ „	4,06 %
Unverseifbares	56,40 %
S.-Z.	2—8
V.-Z.	81,4
J.-Z.	30,9
Schmp.	40°

Tabelle 122. Kennzahlen verschiedener Wollfettpräparate nach v. Cochenhausen und Herbig[3]).

	Schmp.	S.-Z. 1000 Teile Fett in Alkohol gelöst brauchen bei gewöhnl. Temp. KOH	V.-Z. 1000 Teile Fett brauchen für leicht verseifbare Stoffe KOH	V.-Z. 1000 Teile Fett brauchen für schwer verseifbare Stoffe KOH	Unverseifbares, Alkohole + schwer verseifbare Stoffe n. Herbig
Adeps lanae I	43°	0,7	82,9	—	61,2
„ „ II	38°	0,6	80,8	1,13	61,7
Lanolin anhyd.	42°	1,8	79,8	8,35	61,1
Wollfett I[4])	42°	2,0	86,3	4,18	58,3
„ II	52°	3,7	98,3	—	46,8
„ III	57°	10,3	102,8	7,73	36,9
Fett aus	Asche				
Neuseeland W.	1,06 %	14,3	94,2	2,69	46,3
Australien W.	0,91 %	15,5	87,6	9,57	—
Südamerika W.	1,88 %	13,2	78,3	7,63	48,4
Rußland W.	5,27 %	13,8	66,2	16,44	37,2
Handelswollfett I	—	49,5	74,5	—	33,5
„ II	—	89,3	77,6	—	34,9

1) Holde, Die Schmiermittel 1897, S. 156. — 2) Benedikt u. Lewkowitsch, Chem. Analysis of Oils, Fats and Water. — 3) v. Cochenhausen u. Herbig, Dinglers p. J. 1895, **298**, 138; Donath u. Margosches, Das Wollfett. Einige Werte der hier sich findenden Tabelle (S. 131) bedurften der Korrektur. — 4) Selbst nach D. R. P. Nr. 38444 aus Wollwaschwässern dargestellte Präparate.

Ein Vergleich der erhaltenen Zahlenwerte zeigt eine wesentliche Verschiedenheit aller untersuchten Körper; namentlich erkennt man, daß bei der Darstellung von Adeps lanae und Lanolin. anhydricum wesentliche Teile des Wollfetts abgeschieden werden. Bei Adeps lanae scheint ein Teil der leicht verseifbaren und fast alle schwer verseifbaren Ester entfernt worden zu sein, wodurch eine starke Vermehrung der relativen Mengen der freien Alkohole eingetreten ist, während bei der Herstellung von Lanolinum anhydricum ein Teil der leicht verseifbaren Ester und nur wenig schwer verseifbare Ester beseitigt wurden, wobei ebenfalls eine Erhöhung der Mengen der freien Alkohole stattgefunden hat. Dieser Unterschied zwischen Adeps und Lanolinum macht sich auch durch die verschieden große Fähigkeit, Wasser aufnehmen zu können, bemerkbar. Da die schwer verseifbaren Ester in Aceton schwerer löslich sind als die freien Alkohole, enthält das leicht lösliche Wollfett I (I, II und III sind aus Wollwaschwässern selbst hergestellt worden) eine größere Menge Unverseiftes als die schwerer löslichen Wollfette II und III, in welchen, wie die Säurezahl angibt, umgekehrt die Menge der leicht verseifbaren Ester größer ist als in dem leicht löslichen Wollfett I. Die beiden Handelswollfette hatten folgende Zusammensetzung:

Tabelle 123. Zusammensetzung zweier Handelswollfette.

	No. 1 aus australischer Wolle	No. 2 aus australischer u. südamerikan. Wolle
Freie Fettsäuren aus der Seife stammend	20,5 %	14,2 %
Freie Fettsäuren aus d. Wollschweiß stammend	5,3 %	6,6 %
Gebundene Fettsäuren:		
a) flüchtige	2,2 %	1,5 %
b) nichtflüchtige	39,7 %	43,3 %
Alkohole u. schwer verseifbare Ester	33,5 %	34,9 %
Wasser u. fremde Stoffe	1,2 %	2,0 %

Nach J. Lifschütz[1]) gibt das Einleiten von Wasserdampf in über Wasser geschmolzenes Fett ein gutes Erkennungsmittel, ob man es mit einem gereinigten Wollfett zu tun hat. Ein gut gereinigtes Fett scheidet sich dabei klar und scharf ohne jede trübe Zwischenschicht ab, ein schlecht gereinigtes Fett oder z. T. zersetztes Fett aber bildet dabei unter Aufnahme eines Teils des Fettes eine weiße, milchige Emulsion, welche auch nach langem Stehen sich nicht klärt. Auf unreine Wollfettpräparate soll nach J. Lifschütz mittels Eisessig geprüft werden. 0,5 g unreines Fett mit 5 ccm Eisessig gekocht, filtriert und mit 4—5 Tropfen konz. Schwefelsäure angesäuert, soll eine grüne Färbung geben. Erwähnt sei noch eine Farbenreaktion auf Lanolin von Vulpius[2]), welche die Anstellung der gewöhnlichen Cholesterinreaktion mit Essigsäureanhydrid, wozu eine vorherige Verseifung notwendig wird, umgeht. Einige Zentigramm Lanolin in 5 ccm Chloroform gelöst, werden vorsichtig über 5 ccm konz. Schwefelsäure geschichtet. An der Berührungsschicht entsteht eine braunrote, dem Brom ähnliche Färbung.

1) Lifschütz, Pharm.-Ztg. **43**, 230; Chem. Centralbl. 1898, I, 1002. — 2) Vulpius, Ztschr. f. analyt. Chem. 1889, **28**, 256.

Für den Nachweis fremder Fette soll die Verseifungszahl ermittelt werden[1]). Nach Kremel[2]) ist dieser Nachweis kein zuverlässiger, wenn neben Glyzerinfett Kohlenwasserstoffe (Vaseline) zugegen sind. Sicherer ist der Nachweis des Glyzerins nach der Verseifung des Wollfetts, Vertreibung des Alkohols und Abscheidung der Fettsäuren mit Schwefelsäure in der unterhalb der Fettsäuren befindlichen wässerigen Lösung. Beim Nachweis von Glyzerin nach der Methode von Benedict-Zsigmondy, nach welcher das Glyzerin in Oxalsäure durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung übergeführt wird, ist indessen, wie v. Cochenhausen[3]) feststellte, beachtenswert, daß das Aceton, welches bei der Herstellung von Adeps lanae, Lanapurin, Lanolin nach dem D. R. P. Nr. 38444 angewendet wird und in geringen Mengen dann in den Wollfettprodukten zurückbleibt, ebenfalls zu Oxalsäure mit alkalischem $KMnO_4$ oxydiert wird. Es konnte so 0,2 % Glyzerin, entsprechend 2 % Ölsäureglyzerinester, nachgewiesen und, bei mit Hilfe von Aceton selbst dargestellten Präparaten sogar mehr als 1 % Glyzerin = 10 % Glyzerinester festgestellt werden.

Die Oxydation des Acetons erfolgt je nach der Menge des angewendeten Oxydationsmittels nach den Gleichungen:

$$3\,CH_3COCH_3 + 21\,O = 3[(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O] + 3\,CO_2$$

oder

$$3\,CH_3COCH_3 + 14\,O = 2[(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O] + 2\,CH_3COOH + CO_2.$$

Da auch andere Lösungsmittel und verschiedene wasserlösliche Fettsäuren unter Umständen mit alkalischer Permanganatlösung, wie Herbig[4]) nachgewiesen hat, ebenfalls Oxalsäure geben, so sind zum Nachweis des Glyzerins in Wollfettprodukten besser andere Methoden der Glyzerinbestimmung zu wählen. Für den Nachweis der Zusätze von Glyzeriden in Wollfett dürften auch die Bestimmungsmethoden der chemischen Kennzahlen, Reichert-Meißlsche Zahl, Jodzahl, Bestimmung der unverseifbaren Teile, welch letztere dann auffällig niedrige Zahlen ergeben müßte, einige Anhaltspunkte liefern, obgleich man wegen der großen Veränderlichkeit einiger dieser Kennzahlen des Wollfetts bei der Beurteilung der erhaltenen Werte Vorsicht walten lassen muß. Vgl. bei Bienenwachs, S. 563 und 573.

Nachweis von Mineralöl.

Der Nachweis von Mineralöl in Wollfetten wird so geführt, daß man das Fett mit Essigsäureanhydrid auskocht, wobei die Wollfettalkohole in Lösung gehen, während die Mineralöle im wieder erkalteten Anhydrid unlöslich bleiben sollen. Bei Untersuchung eines dünnsalbigen Gemisches von Wollfett und Mineralöl[5]) konnte die harzartige Natur der mit Essigsäureanhydrid aus Mineralöl heraus lösbaren Bestandteile festgestellt werden. Außerdem zeigte sich, daß die verschiedenen Mineralschmieröle bei Zimmerwärme im Anhydrid zu 1,5—5 % löslich sind. Zum quantitativen Nachweis der Mineralöle wird man das Wollfett natürlich zunächst verseifen und die unverseifbaren Bestandteile isolieren. Diese bestehen, wenn die Verseifung vollständig war, aus den Wollfettalkoholen und Mineralölkohlenwasserstoffen.

1) Herbig, Dinglers p. J. 1895, **294**, 46. — 2) Kremel, Ztschr. f. analyt. Chem. 1893, **32**, 363. — 3) v. Cochenhausen, Journ. pr. Chem. 1898, **58**, 451. — 4) Herbig, Chem. Revue 1902, **9**, 275, u. 1903, **10**, 6. — 5) Mitteil. d. kgl. techn. Versuchsanstalten 1900, **43**, 212; Chem. Revue 1900, **7**, 76.

Kocht man das Unverseifbare mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückflußkühler, so können 3 Fälle eintreten[1]). Die Substanz löst sich völlig auf und bleibt nach dem Erkalten in Lösung: Fettalkohole. Die Substanz löst sich beim Kochen, erstarrt beim Erkalten zu einem Kristallbrei: Cholesterine und Fettalkohole. Die Substanz mischt sich nicht mit dem Essigsäureanhydrid, sondern schwimmt in der Hitze als ölige Schicht auf dem Anhydrid: Mineralöl. Annähernd quantitativ könnte man die erhaltenen Acetate durch Auskochen mit Alkohol, in welchem Mineralöl sehr schwer löslich ist, vom Mineralöl trennen.

Will man nun für die Untersuchung des reinen Wollfettes ungefähre Grenzwerte aufstellen, so dürften diese werden:

Tab. 124. Grenzwerte der Kennzahlen des reinen Wollfettes.

Spez. Gew. bei 15°	0,93—0,97
Schmp.	36°—43°
Erstp.	37°—40°
S.-Z. für pharmazeutische Zwecke	bis 1,0
S.-Z. für andere Zwecke	bis 3,0
V.-Z.	82,10—130,10
J.-Z.	10—35,5
Acetylzahl	108,7—122,5
Schmp. der Fettsäuren	41°—42°
Erstp. der Fettsäuren	40°
J.-Z. der Fettsäuren	17
Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren	327,5
Schmp. der Alkohole	33,5°
Erstp. der Alkohole	28,0°
Asche	0,05 %
Wasseraufnahmefähigkeit bei wasserfreiem Wollfett	270—300 %
Wasseraufnahmefähigkeit bei Lanolin (wasserhaltigem)	100—110 %
Unverseifbares nach Herbig	55—62 %

Der Nachweis von Wollfett in Talg und anderen Fetten, welchen dasselbe bis zu 30 % beigemischt wird, gründet sich hauptsächlich auf die Erkennung des Cholesterins im verseiften Fett nach einer der qualitativen Farbenreaktionen oder der quantitativen Reaktionen für Cholesterin und Wollfettalkohole. Die im Handel befindlichen natürlichen oder künstlichen Degras werden mit billigeren Fetten wie Tran, Talg, Wollfett usw. vermischt.

Nachweis von Wollfett im Degras.

Nach Schmitz-Dumont[2]) erfolgt der Nachweis des Wollfettes im Degras wie folgt. Die unverseifbaren Bestandteile, die man aus 10 g verseiftem Fett durch Ausschütteln mit Petroläther isoliert hat, werden, sobald Wollfett vermutet wird, nochmals verseift und zwar unter Druck, und dann schüttelt man das Unverseifbare mit Petroläther aus, wie es daselbst näher beschrieben ist. Nach dem Abtreiben des Petroläthers wird das Unverseifbare mit 15—20 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden erhitzt, dann das Acetat zur Zerstörung des überschüssigen Anhydrids mit 100—200 ccm Wasser 15—20 Minuten gekocht, nach dem Erkalten abfiltriert und 2—3mal aus der 15fachen Menge heißen Alkohols umkristallisiert. Das in kaltem Alkohol schwer lösliche Cholesterylacetat wird so von anderen Körpern befreit, mit Äther in ein gewogenes

1) Benedict-Ulzer, Analyse, S. 269; Georg Buchner, Ref. Chem. Revue 1911, **18**, 198. — 2) Schmitz-Dumont, Dinglers p. J. 1895, **296**, 210.

Schälchen gespült und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei 100° kurze Zeit getrocknet und gewogen. Das Gewicht der Acetylverbindung mit 0,902 multipliziert gibt die entsprechende Menge Cholesterin. Diese Umrechnung auf Cholesterin hat indessen so gut wie keinen Wert und vor allem darf dieser Abscheidung des Cholesterins direkt keine quantitative Bedeutung hinsichtlich der vorhandenen Menge Wollfett beigelegt werden, weil erstens noch keine maßgebenden Untersuchungen über den wirklichen Cholesteringehalt der Wollfette vorliegen, zweitens aber die abgeschiedenen Acetate Gemische von schwankender Zusammensetzung sind, drittens aber ist das Acetat in kaltem Alkohol nicht ganz unlöslich; es können 1—2,5 % Acetat gelöst bleiben. Diese Löslichkeitsverhältnisse machen dann die Abscheidung der Acetylverbindungen unmöglich, wenn gleichzeitig neben geringen Mengen Wollfett größere Mengen Mineralfette zugegen sind. Es läßt sich dann aus dem acetylierten Fett durch Lösen in Alkohol keine Acetylverbindung von dem Mineralöl trennen. In solchen Fällen ermittelt man die Gegenwart und annähernd auch die Menge der acetylierten Verbindungen durch Bestimmung der Verseifungszahl der acetylierten, unverseifbaren Substanzen. Simand[1]) zieht als weiteres Erkennungsmittel für die Gegenwart von Wollfett in Betracht, daß größere Mengen von Wollfett demselben eine zähe Beschaffenheit und eine glänzende, nicht kristalline Oberfläche verleihen; ferner wird durch größere Mengen von Wollfettsäuren die kristalline Struktur der abgeschiedenen Fettsäuren aufgehoben und endlich ist der charakteristische Geruch nach Wollfett beim Verreiben des Fettes in der Hand dem Geübten ein Hinweis auf die Anwesenheit von Wollfett.

Um Wollfett in Seifen zu bestimmen, benutzt man das von Herbig[2]) angegebene Verfahren: Lösen in wenig Wasser, Fällen der Seifen als Kalksalze, Trocknen und Extraktion des Niederschlags mit Aceton, wobei das Wollfett in Lösung geht und durch Verdunsten gewonnen wird. J. Kochs[3]) hat die Methode nachgeprüft und empfiehlt sie als rasch und genau.

Destilliertes Wollfett.

Beim Destillieren des Wollfetts mit überhitztem Wasserdampf erhält man ein Destillat, das durch Pressen in der Kälte in einen festen Anteil, das Wollstearin, und einen flüssigen, das Wolloleïn zerlegt wird. Ersteres dient zur Seifenfabrikation, z. T. auch als Ersatz für Kerzenmassen, letzteres wird hauptsächlich zum Einfetten der Wolle vor dem Verspinnen verwendet, obgleich ein derartiges Produkt, welches infolge der Zersetzung der Ester und Alkohole sehr erhebliche Mengen an Kohlenwasserstoffen enthält, zu Mißständen bei der weiteren Verarbeitung der versponnenen Garne infolge von Flecken- und Streifenbildung beim Färben führen kann. Dieses destillierte Wollfett besteht hauptsächlich aus freien Fettsäuren, enthält aber außerdem noch Cholesterin und andere Alkohole, Cholesterinester und namentlich Kohlenwasserstoffe. Nach Guetta[4]) soll Caprylalkohol im destillierten Wollfett enthalten sein. Hannau[5]) konnte indessen keinen ähnlichen Alkohol finden. Nach Lewkowitsch[6]) werden bei der Destillation hauptsächlich die Ester in freie Säuren und Kohlenwasserstoffe gespalten. Hurst[7]) fand in drei

1) Simand, Der Gerber 1893, S. 278. — 2) Herbig, Dinglers p. J. 1895, **297**, 135 u. 160. — 3) J. Kochs, Apoth.-Ztg. 1906, **21**, 18. — 4) Donath u. Margosches, Das Wollfett. — 5) Hannau, Chem.-Ztg. Rep. 1892, **16**, 2. — 6) Lewkowitsch, Journ. soc. chem. ind. 1892, S. 142. — 7) Hurst, Journ. soc. chem. ind. 1889, S. 90.

Proben vom spez. Gew. 0,9014—0,9133 bei 15,5° den Gehalt an freien Fettsäuren (auf Stearinsäure berechnet) zu 72,13—88,6 %. Das destillierte Wollfett bildet eine weißgelbliche bis braungelbe Masse, die ungefähr bei 42° schmilzt und bei 40° erstarrt. v. Hübl[1]) fand für destilliertes Wollfett folgende Kennzahlen:

Schmp.	42,1°
Schmp. der Fettsäuren . .	41,8°
V.-Z.	169,8
J.-Z.	36

Die Untersuchung des destillierten Wollfetts und seiner beiden mechanisch trennbaren Teile, des Wollstearins und des Wolloleïns oder Wollöls erstreckt sich auf die Bestimmung der freien Fettsäuren, der verseifbaren Teile und der unverseifbaren Bestandteile nach den Methoden, die in diesem Abschnitt für Wollfett besprochen worden sind. Das Wollfettstearin zeigt starke Cholesterinreaktion und besitzt eine hohe Jodzahl. Das Wolloleïn wird, ebenso wie das eigentliche Oleïn nach seinem Gehalt an Kohlenwasserstoffen gehandelt, d. h. es gilt als um so besser, je weniger unverseifbare Bestandteile es enthält. J. Marcusson[2]) gibt über drei Proben untersuchte Wolloleïne folgenden Analysenbefund an:

Tab. 125. Eigenschaften und Kennzahlen des Wolloleïns.

Herkunft	Kennzeichnung	Äußere Erscheinung i. 15 mm weiten Reagenzglas beobachtet	Spez. Gew. bei 15°	Proz. unverseifbare Bestandteile	Proz. unverseifb. Teile		Sonstige Bestandteile
					Kohlenwasserstoffe	Wollfettalkohole	Der Rest von
Eingesandte Probe	französ. Oleïn	mäßig zähflüssig, braun durchscheinend, nicht fluoreszierend, nach Wollfett riechend	0,9042	51 % Fettsäure J.-Z. 42,5 Mol.-Gew. 299	38,0	9	2 % auf Wasser u. andere
do.	englisches Oleïn	zähflüssig, braun, undurchsichtig, nicht fluoreszierend, nach Wollfett riechend	0,9275	10 % Harz 41 % Fettsäure J.-Z. 45,9 Mol.-Gew. 298	33,0	12	4 % auf Wasser wie oben
Als zuverlässig rein bezogene Probe	destill. Wolloleïn	mäßig zähflüssig, braun, klar, grün fluoreszierend, nach Wollfett riechend	0,9060	41,5 % Fettsäure J.-Z. 35,2 Mol.-Gew. 276	52,7	5	0,8 % wie oben

Die beiden Wolloleïne zeigten schon in der Vorprüfung am Geruch und den charakteristischen Farbenreaktionen, daß Produkte der Wollfettverarbeitung vorlagen.

Die Abscheidung der Fettsäuren (Gesamtfettsäuren) erfolgte nach der Verseifung unter Druck mit doppeltnormaler Kalilauge bei 105° in Form der

1) Donath u. Margosches, Das Wollfett, S. 135. — 2) Marcusson, Mitteil. d. techn. Versuchsanst. Berlin 1903, S. 48.

Kalksalze und Extraktion derselben mit Aceton nach dem Verfahren von Herbig. Die Menge der Gesamtfettsäuren entsprach bei Probe 1 etwa dem durch Titration ermittelten Gehalt an freien Säuren, so daß in Probe 1 Ester nicht oder nur in sehr geringen Mengen zugegen sein konnten. Probe 2 enthielt 10 % Gesamtsäuren mehr als freie Säuren. Diese enthielt also noch merkliche Mengen unzersetzter Ester, wie das bei Wolloleïnen häufig der Fall ist. Der unverseifbare Anteil hinterblieb nach dem Abtreiben des Acetons in Form eines mineralölartigen Rückstands. Mit Essigsäureanhydrid behandelt ergaben sich die in Tabelle 125 angegebenen Mengen von Kohlenwasserstoffen. Diese zeigten fast ganz das Verhalten von Mineralölen; sie waren mäßig zähflüssig, braun gefärbt, rochen schwach mineralölartig und zeigten grüne Fluoreszenz. Bei 0° waren die Kohlenwasserstoffe infolge starker Paraffinausscheidung vollkommen fest, in Alkohol nur gering löslich Der Brechungsexponent bei 15° betrug 1,486—1,487. Die Frage, ob die vorhandenen Kohlenwasserstoffe bei der Destillation entstanden sind, oder teilweise als Mineralöle absichtlich zugesetzt sind, läßt sich bis jetzt noch nicht entscheiden.

Die älteren Arbeiten über Wollfettoleïne,

die namentlich in den Mitteilungen des Kgl. Materialprüfungsamts enthalten sind[1]), sind wesentlich ergänzt und erweitert worden durch die sehr wertvollen Studien von J. Marcusson[2]), G. Winterfeld und W. Mecklenburg und G. Winterfeld und Marcusson und A. v. Skopnik[3]). Nach Angaben der letzteren scheint man nicht mehr direkt das Wollfett zu destillieren, wie es wohl anfangs erfolgt ist, sondern man spaltet das Wollfett zunächst durch Verseifung möglichst weit, zersetzt die Seife und destilliert nun mit Wasserdampf bei 300° bis 350°.

Man erhält so drei Produkte:

a) das flüssige Destillat (Wollfettoleïn),
b) das salbenartige Destillat (Seifenfett),
c) das feste Wollfettdestillat oder Wollfettstearin.

Wollfettoleïne.

Die Wollfettoleïne werden durch Abpressen der festen Bestandteile, ähnlich wie die Destillatoleïne, aus den für die Kerzenfabrikation bestimmten Fettsäuren gewonnen.

Die Wollfettoleïne bestehen zu 40—60 % aus flüssigen Fettsäuren, sonst aus unverseifbaren Stoffen, die äußerlich den leichten Mineralmaschinenölen ähneln. Letztere sind die charakteristischen Bestandteile der Wolloleïne. Rohes Wollfett enthält 43—52 % unverseifbare Stoffe, die bei Zimmertemperatur dicksalbige Beschaffenheit zeigen und aus den früher genannten Alkoholen bestehen. Beim Destillieren werden letztere zerlegt. Die unverseifbaren Stoffe des Wollöls (Viskosität: 15—20 Engler bei 20°) bestehen also nicht mehr aus Alkoholen, sondern aus öligen Kohlenwasserstoffen; letztere sind zum großen Teil ungesättigt, J.-Z. nach Waller 51—79, spez. Gew. 0,900 bis 0,917. Neben Olefinen sind Grenzkohlenwasserstoffe vorhanden, so zeigte ein deutsches Fabrikat 9 % festes Paraffin im unverseifbaren Teil. Die

1) Marcusson, Mitteilungen Königl. Materialprüf.-Amt 1904, 96. — 2) Marcusson, Winterfeld u. Mecklenburg, ebenda 1910, 469, 471, 472. — 3) Skopnik, Winterfeld u. Marcusson, Ztschr. f. angew. Chem. 1912, **25**, 2577.

Kohlenwasserstoffe geben scharf die Liebermannsche und Hager-Salkowskische Reaktion, besitzen eine optische Drehung (+ 18° bis + 28° in 4 %iger Benzollösung). Im doppelten Volumen siedenden Essigsäureanhydrids sind die Kohlenwasserstoffe, im Gegensatz zu den gleich zähen Mineralölen, leicht löslich, beim Erkalten sich fast völlig wieder ausscheidend. Im Vakuum sind sie unzersetzt destillierbar. Die Destillate zeigen mit steigendem Siedepunkt erhöhtes Drehungsvermögen.

Tabelle 126.

Fraktion	Siedegrenze	Drehung	J.-Z. nach Waller
1	150°—190°	+ 5,9°	—
2	190°—210°	12,3°	66,4
3	210°—230°	21,9°	58,7
4	230°—250°	29,9°	59,5
5	250°—275°	37,4°	56,5
Rückst.	—	32°	48,1

Keins der Destillate deutet auf unverändertes Cholesterin. Cholesterin zeigt Linksdrehung. Kocht man die unverseifbaren Teile des Wolloleïns mit Essigsäureanhydrid aus, so muß das Cholesterin in das Lösungsmittel übergehen — aber die Auskochung zeigt die gleiche Rechtsdrehung wie die nicht ausgekochte, unverseifbare Substanz. Die Kohlenwasserstoffe der Wollfettoleïne trocknen in dünner Schicht wie Harzöle ein, nehmen Sauerstoff auf und werden beim Einleiten von Luft bei 120° dickflüssig wie Dampfzylinderöle.

Die im rohen Wollfett enthaltenen, hochmolekularen Wachssäuren und Oxysäuren erleiden bei der Destillation Zersetzung und Spaltung. Cerotin-Karnauba-, Lanocerin- und Lanopalminsäure bilden in Benzin lösliche Kalisalze — die Trennung dieser Säuren von den unverseifbaren Stoffen erfolgt deshalb im rohen Wollfett nach dem Acetonverfahren. Im Wollfettoleïn aber kann die Abscheidung der unverseifbaren Stoffe infolge der Veränderung der Säuren nach Hönig und Spitz (Ausschütteln mit Petroläther) ausgeführt werden. Säuren aus französischem Wolloleïn waren rotbraun und flüssig. Spez. Gew. 0,913, J.-Z. = 52,7, V.-Z. = 208,5, mittleres Molekulargewicht = 269. Aus der niedrigen J.-Z. und niedrigem Molekulargewicht ist zu schließen, daß neben Ölsäure noch flüssige, gesättigte Säuren von niederem Molekulargewicht vorhanden sind.

Prüfung des Wolloleïns auf Harz- und Mineralölzusätze[1]).

Da die Wollfettoleïne hauptsächlich als Wollspicköle Verwendung finden, sollen sie frei von Harzöl und Mineralöl sein.

Zeigen die unverseifbaren Teile ein Drehungsvermögen weit unter + 18°, J.-Z. unter 51, so ist der Verdacht auf Mineralölzusatz zu lenken (Mineralöle haben Drehung unter + 3° und J.-Z. unter 15). Ehe man aber die unverseifbaren Stoffe näher prüft, gibt die Löslichkeitsprobe vorläufigen Aufschluß. Man schüttelt 5 ccm des Oleïns mit 5 ccm eines Gemischs Methyl-äthylalkohol (9 Teile Methyl-, 1 Teil Äthylalkohol) bei 20° durch. Mineralölfreie Oleïne lösen sich klar oder nur mit schwacher Trübung auf. Aber bereits ein Zusatz von 10 % Mineralöl bedingt eine milchige Beschaffenheit des Gemischs und nach einigem Stehen Abscheidung von Öltröpfchen.

1) J. Marcusson, G. Winterfeld und W. Mecklenburg, Mitteilungen Königl. Materialprüf.-Amt 1910, 469.

Fällt die Löslichkeitsprobe also positiv aus, so prüft man die unverseifbaren Stoffe nach deren Abscheidung näher. Auch Harzölzusätze lassen sich durch die Alkoholprobe erkennen, doch ist hier die Empfindlichkeit der Probe geringer. Sicher lassen sich 20 % nachweisen. Man muß zur weiteren Stütze der Ergebnisse die abgeschiedenen, unverseifbaren Stoffe näher prüfen. Der Brechungsexponent der unverseifbaren Stoffe ist 1,49—1,51, bei Harzölzusatz aber höher, da diese 1,535—1,550 haben.

Harz ist nicht nach Morawski nachweisbar, weil die unverseifbaren Stoffe der Wolloleïne ähnliche Färbungen geben. Man scheidet die unverseifbaren Stoffe ab, zersetzt die Seifenlösung und prüft die abgeschiedenen Säuren — diese geben nur bei Harzzusätzen blauviolette Färbungen.

Salbenartige Wollfettdestillate.

Die salbenartigen Wollfettdestillate (Graisse blanche de suint) werden erhalten, wenn die bei der Wasserdampfdestillation bei 300°—310° übergehenden Teile kristallisieren und die flüssigen Oleïne durch Filtration getrennt werden. Sie stellen weiß bis hellgelb gefärbte Massen dar, deren Erstarrungspunkt unter 45° liegt. Das Destillat enthält 16—33 % unverseifbare Stoffe, das übrige sind Fettsäuren. Die unverseifbaren Stoffe ähneln denjenigen der Wollfettoleïne, zeigen aber z. T. geringeres Drehungsvermögen, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht.

Tab. 127. Eigenschaften und Kennzahlen versch. Wollfettdestillate.

Bezeichnung	Nr.	Unverseifbares			Feste Fettsäure				Flüssige Fettsäure		
		%	J.-Z.	optische Drehung α_D : 20°	%	Schmp.	J.-Z.	Mol.-Gewicht	%	J.-Z.	Mol.-Gewicht
Französisches Destillat	1	19,9	65,1	+ 12,5	59,7	44,5°—47°	15,1	264	18,6	46,2	302
	2	20,7	60,3	+ 13,5	51	41°—45°	12,6	267	25,4	48	284
	3 bis 14	16,3 bis 27,6	60 bis 74	+13,5 bis +19,7	—	—	—	—	—	—	—
Englisches Destillat	—	33,3	65,4	+ 19,6	41	44°—46°	9,9	258	24	42,8	270
Wollfettoleïne: deutsche, französ., englische	—	39 bis 57	51 bis 79	+ 18 bis + 28	—	—	—	—	—	53	269

Die salbenartigen Destillate finden Verwendung als Zusatz für Seifen, in der Fabrikation konsistenter Fette, wobei für die Seifenfabrikation die Destillate um so wertvoller sind, je geringer der Gehalt an unverseifbaren Stoffen ist.

Wollfettstearin.

Das feste Wollfettdestillat oder Wollfettstearin (Graisse jaune de suint) wird erhalten, wenn die über 310° übergehenden Anteile gekühlt und bei 200 Atm. Druck abgepreßt werden. Das Preßgut wird umgeschmolzen und bildet eine gelbe, über 45° schmelzende, nach Wollfett riechende Masse. Das Weitere ist aus der Tabelle 128 zu ersehen.

Tab. 128. Eigenschaft und Kennzahlen versch. Wollfettstearine.

Land	Äußere Erscheinung	Schmp.	Unverseifbares: Äußere Erscheinung	Unverseifbares: %	Unverseifbares: J.-Z.	Unverseifbares: Opt. Dreh. $\alpha_D : 20^0$	Fettsäuren: %	Fettsäuren: Schmp.	Fettsäuren: J.-Z.	Fettsäuren: Mol.-Gewicht
Frankreich	Fest dunkelgelb	54⁰—58⁰	Dick, salbenartig mit paraffinartiger Ausscheidung	37,6	47,3	+ 24,2	62,4	60⁰—62⁰	10,2	318
Frankreich	Wollfettgeruch	59⁰—65⁰		32,5	55,9	+ 23,6	67,5	60⁰—63⁰	9,5	382
England .		39⁰—59⁰		42	48,5	+ 30,5	58	65⁰—67⁰	—	372

In den unverseifbaren Teilen des Wollfettstearins, die die Liebermannsche und Hager-Salkowskische Reaktion geben, läßt sich mit der Windausschen Digitoninprobe[1]) (Cholesterin wird durch Digitonin in alkoholischer Lösung als Komplexverbindung fast quantitativ gefällt) trotz ihrer Schärfe kein Cholesterin nachweisen. Das Wollstearin ist für die Kerzenfabrikation nicht verwendbar, da die öligen Kohlenwasserstoffe beim Brennen blaken und riechen. Geeignet ist es als Einfettungsmittel für Leder- und Treibriemenfabrikation, für Fabrikation wasserdichter Stoffe, für die Herstellung von Schlichtmassen für die Weberei, zum Einfetten der Hülsen in der Sprengstoffindustrie usw.

Augustus H. Gill und Stephen[2]) versuchten einen Vergleich zwischen Kohlenwasserstoffen aus destilliertem Wollöl und denen des Mineralöls anzustellen, um den Nachweis der letzteren zu erleichtern. Zu diesem Zwecke wurde das Wollöl verseift und die Kohlenwasserstoffe mit niedrig siedendem Petroläther (Gasolin) ausgeschüttelt. Das Unverseifbare wurde dann durch Auskochen mit Essigsäureanhydrid vom Cholesterin und anderen höheren Alkoholen befreit[3]). Dann wurde gegebenenfalls nochmals verseift, ausgeschüttelt und nochmals mit Essigsäureanhydrid behandelt. Nun wurden die Bromzahlen bestimmt; während die Kohlenwasserstoffe aus Wollölen Bromzahlen von 54,7—57,2 ergaben, lieferten die Mineralöle solche von durchschnittlich 18,8. Die Bestimmung der optischen Drehung ergab bei Wollölkohlenwasserstoffen im Durchschnitt 16⁰ 56′ beim Mineralöl 1⁰ 25′. Die Refraktionszahl ergab bei 20⁰ 1,4248—1,4957, bei Mineralölen liegt sie niedriger.

Augustus H. Gill und Laurence H. Forrest[4]) gaben dann später folgende Zahlen an.

Tabelle 129.

	Spez. Gew.	Brom: add.	Brom: subst.	Opt. Dreh. im 200-mm-Rohr	Refraktionsindex bei 20⁰
Kohlenwasserstoffe der Wollfettoleïne . .	0,896	28,8	14,2	+ 17⁰ 58′	1,4967
Mineralöl	0,848—0,863	4,4—5,9	5,6—8,4	+ 1⁰ 2′	1,4662

Die Kohlenwasserstoffe gehören zu den Olefinen $C_{20}H_{40}$ bis $C_{30}H_{60}$ und sollen nur eine Doppelbindung besitzen.

Nach Marcusson[5]) zeigt das Unverseifbare Jodzahl 47 und $[\alpha]_D = +23{,}6^0$ bis $+30{,}5^0$. Das Fettsäuregemisch schmolz bei 60⁰ bis

1) Windaus, Ztschr. f. analyt. Chem. 1911, **50**, 595. — 2) Gill u. Stephen, Chem. Revue 1904, **11**, 181; — 3) Nach Untersuchungen von Marcusson ist dieses Auskochen unnötig, da Cholesterin nicht vorhanden. — 4) Gill u. Forrest, Chem. Rev. 1910, **17**, 242. — 5) Marcusson, Seifenfabrikant 1915, **35**, 714.

67°, besaß Jodzahl etwa 10 und Molekulargewicht 320—380, enthält also Verbindungen mit 20 bis 26 C-Atomen. Die aus diesem abgeschiedenen, festen Fettsäuren zeigten D^{15} = 0,913, Jodzahl 52,7 und Verseifungszahl 208,5, entsprechend einem Molekulargewicht von etwa 269.

Untersuchung der Wollpeche.

Über die Untersuchung der Wollpeche, der Rückstände bei der Destillation des Wollfetts, haben Holde und Marcusson[1]) eingehende Versuche angestellt. Diese Wollpeche dienen namentlich zur Gewinnung von Heißwalzenschmieren und Kabelisolierstoffen. Sie besitzen schwarzbraune bis tiefschwarze Farbe und sind zähe oder pechartig hart. Die weicheren und zäheren Produkte lassen sich durch den in ihnen immer noch vorhandenen Gehalt an Fettsäuren und Estern bequem von den weichen und harten Proben der Erdöldestillation, die höchstens minimale Mengen Naphthensäuren enthalten, unterscheiden. Im übrigen enthalten sie die bei der Destillation der Fettstoffe sich immer bildenden, hochsiedenden Kohlenwasserstoffe neben asphaltartigen, sauerstoffhaltigen Körpern in angereicherter Menge. Wollpeche sind nur vom Auslande z. B. von J. A. Holden-Croix, zu erhalten.

Seltener kommen die im Großbetrieb stark abdestillierten, pechartig harten Rückstände der Destillation vor. Wegen des minimalen Gehalts an Fettsäuren und Estern sind diese nach den bisher bekannten Methoden nicht sicher von den Erdölrückständen zu unterscheiden. Beim Destillieren gaben sie ein Gemisch von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, die Fettsäuren nur in äußerst geringer Menge enthalten. Aus den Destillaten dieser Peche wurden nach dem Alkoholätherverfahren von Engler-Holde 14—17 % schneeweißes Kerzenparaffin ausgeschieden. Die Elementaranalyse von Paraffin aus dem Destillat eines harten Wollpeches ergab 85,02 % C, 14,3 % H, die spez. Gew. der über freier Flamme abgetriebenen Destillate der Fettpeche liegen weit unter 1, wie bei den Destillaten von Erdöl und Braunkohlenteerpechen, während die Destillate aromatischen Charakters der Steinkohlenteerpeche ein spez. Gew. über 1 haben.

Die in bestimmter Weise bereiteten, alkoholisch-ätherischen Extrakte der harten Fettpeche enthalten trotz der in den harten Pechen nur geringfügig enthaltenen Fettsäure und Estermenge, diese letzteren Körpergruppen derartig angereichert, daß die in den Extrakten bestimmten Säure- und Esterzahlen ganz erheblich höher ausfielen als die entsprechend gewonnenen Zahlen der Extrakte von Erdölrückständen.

Tabelle 130.

	Ursprüngliches Pech		Alkoholätherextrakt	
	Harte Fettpeche	Erdölrückstand	Harte Fettpeche	Erdölrückstand
S.-Z.	0,2	0,1	1,9	0,6
	1,0	0,3	9,3	0,7
	2,4	0,3	8,6	0,9
	2,9	1,2	11,9	3,0
	4,0	—	23,5	—
Esterzahl	2,0	1,2	16,3	5,9
	1,4	1,5	12,8	5,0
	2,9	1,4	9,4	3,4
	4,3	1,4	16,4	3,5
V.-Z.	2,2	1,3	18,2	6,5
	2,4	1,8	22,1	5,7
	4,3	1,7	18,0	4,3
	8,3	2,6	28,3	6,5

1) Holde u. Marcusson, Ber. 1900, **33**, 3171.

20 g Pech werden nach vorherigem Pulvern in 80 ccm Äther durch Kochen am Rückflußkühler gelöst, die Hauptmenge der neutralen, nicht säure- und esterartigen, schwarzen Bestandteile mit absolutem Alkohol gefällt, dann nach einigem Stehen filtriert und mit Alkoholäther (1 : 1) gewaschen. Im eingedampften, gewogenen Filtrat bestimmt man Säure- und Esterzahl, erstere mit $^1/_{10}$ n. alkohol. Lauge, letztere mit $^1/_1$ Normal-Lauge und 25 ccm Benzol, als Indikator dient eine alkoholische, 2 %ige Lösung von Alkaliblau 6 B, (Meister, Lucius & Brüning), die auf Zusatz von Säureüberschuß bei dunkeln Lösungen blau, bei Alkaliüberschuß aber rot färbt. Außerdem unterscheiden sich die Fettpeche, also auch Wollpeche, noch dadurch von den Erdölpechen und Braunkohlenteerpechen, daß bei der Crackdestillation d. h. bei der Destillation mit freier Flamme oder bei der Destillation mit hoch (300°) erhitztem Wasserdampf die Wollfettpeche in den ersten Destillaten große Mengen Fettsäuren enthalten. Es zeigen sich folgende Säurezahlen:

Tabelle 131.

	Fraktion I $^1/_4$ des Destillates	Fraktion II $^1/_2$ des Destillates	Fraktion III $^1/_4$ des Destillates
Hartes Wollpech . . .	5,2	1,1	0,8
Weiches Wollpech . .	34,8	37,8	7,0
Hartes Erdölpech . .	0,4	0,4	0,3
Braunkohlenteerpech .	0,1	0,2	0,2

Die Asche der Fettpeche enthält neben Eisen stets Kupfer, herrührend von den kupfernen Destillationsblasen. Erdölpeche sind stets kupferfrei, da Erdöl in schmiede- oder gußeisernen Blasen destilliert wird. Die aus den Pechen abgeschiedenen Fettsäuren enthalten stets erhebliche Mengen von petrolätherunlöslichen, alkohollöslichen Oxysäuren. In den durch Erhitzen über freier Flamme erhaltenen Destillaten der harten Wollpeche ließen sich keine höheren Alkohole mehr nachweisen.

Diese älteren Angaben sind auf Grund einer neueren Arbeit von J. Marcusson[1]) „Über die Zusammensetzung und Untersuchung der Fettdestillationsrückstände" zu korrigieren.

Donath und Margosches gaben an, daß Stearinpeche und Wollpeche sich dadurch unterscheiden, daß letztere beim Kochen mit alkoholischem Kali einen an Cholesterinverbindungen reichen Niederschlag geben, so daß die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt. Nach Marcusson besteht aber der Niederschlag aus dem Kalisalz einer hochmolekularen Fettsäure, die durch Reinigung über Blutkohle usw. in Form von schneeweißen Kristallen von Schmp. 80°—82° gewonnen werden kann. Anscheinend liegt hier ein Gemisch schwer zu trennender Oxysäuren vor. Zum Unterschied von Wollpech erhielt Marcusson bei sieben Stearinpechproben keinerlei Kristallausscheidung. Es lassen sich so 25 % Wollpech nachweisen. 10 g Pech werden mit 50 ccm $^1/_2$ n. alkoholischer Kalilauge $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt und die Lösung nach dem Erkalten geprüft. Zur Unterscheidung der Erdölpeche von den Fettpechen destilliert man mit überhitztem Wasserdampf, wobei nur die Fettpeche, auch die Wollpeche, in dem ersten Destillat eine hohe S.-Z. aufweisen. Erdölpechdestillate sind nahezu säurefrei. Zur Be-

1) Marcusson, Ztschr. f. angew. Chem. 1912, 25, 1297.

stimmung der S.-Z. und V.-Z. in den Pechen löst man entweder 20 g Pech in 80 ccm Äther, gibt 80 ccm 96 % igen Alkohol zu, filtriert von den abgeschiedenen Pechstoffen ab und bestimmt im Filtrat S.-Z. und V.-Z., oder man löst 5 g Pech in 25 ccm thiophenfreiem Benzol, kocht mit 25 ccm $^1/_1$ n. alkoholischem Kali, gibt 200 ccm neutralen 96 % igen Alkohol zu, dann, ohne zu filtrieren, 3 ccm 1 % ige Phenolphthaleïnlösung und ebensoviel 3 % ige alkoholische Lösung von Alkaliblau 6 B und titriert mit Salzsäure. Der Übergang von Rot nach Grün ist in diesem Falle sehr deutlich.

B. Technologie des Wollfettes [1]).

Von Ragnar Berg.

Wie schon in der Einleitung zum Abschnitt „Wachsarten" betont wurde, enthält stets das mit dem Schweiß der Landtiere ausgeschiedene Fett große Mengen Cholesterinwachse. Besitzen die Tiere langen und dichten Pelz, wie z. B. die Wollschafe, so verdunstet der wässerige Anteil von Schweiß, während die gelöst gewesenen Salze (Pottasche) und die Fette im Vließ oft in großer Menge zurückbleiben. Die Glyzeride der Fettsäuren werden allmählich unter Bindung der Fettsäuren an Kali zersetzt, während die wachsartigen Bestandteile fast unverändert bleiben. Bei der Schafschur gehen Salze, Seifen, Fette und Wachse mit in die Wolle über, die außerdem beträchtliche Mengen Schmutz, Staub und gröbere mechanische Verunreinigungen enthält [2]).

Diese Stoffe müssen vor der Verarbeitung der Wolle entfernt werden. Da die Weltproduktion weit über eine Milliarde kg Wolle beträgt [3]), haben die Nebenprodukte ebenfalls einen großen, wirtschaftlichen Wert. Schon Mitte vorigen Jahrhunderts wurden Versuche zu ihrer technischen Verwertung (hauptsächlich wurden sie auf Pottasche verarbeitet) gemacht, aber erst Ende der sechziger Jahre versuchte man das darin enthaltene Fett zu gewinnen. Nachdem dann der therapeutische Wert des Wollfettes von Liebreich betont wurde, setzte vom Jahre 1877 bis Ende der neunziger Jahre eine Hochflut von Patentanmeldungen ein, die die Isolierung und Aufarbeitung des Wollfettes zum Gegenstand hatten.

1. Gewinnung des rohen Wollfettes.

Entweder wird die Wolle mittels eines flüchtigen Lösungsmittels extrahiert oder mit schwachen Lösungen von Soda, Seife usw. gewaschen, wodurch das Wollfett emulgiert und nachträglich aus dem Waschwasser isoliert wird.

1) Herbig, Die Verwertung der Abfallprodukte der Wollwäschereien. Separatdruck aus „Ztschr. f. d. ges. Textil-Ind." 1899/1900, **3**, 195; Ed. Donath und B. M. Margosches, Das Wollfett. Sonderausgabe aus der „Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. Felix B. Ahrens, Bd. VI. Stuttgart 1901; B. M. Margosches, Technische Fortschritte auf dem Gebiet der Wollfette. Separatdruck aus „Ztschr. f. d. ges. Textil-Ind.", Leipzig. — 2) Über die Zusammensetzung von Wollschweiß, vgl. Chevreuil, Compt. rend. **14**, 783; Märcker u. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. 1869, **108**, 193; Schulze u. Barbieri, Journ. f. Landw. 1879, **27**, 125; E. Heider, Landw. Versuchsstat. 1866, **8**, 450; Herbig, Dinglers polyt. Journ. 1894, **292**, 44; weiter A. Buisine, Compt. rend. 1886, **103**, 66; H. R. Procter, Collegium 1912, 686. — 3) Die Weltproduktion betrug im Jahre 1889 1038000 t Wolle; von diesem Quantum lieferte Frankreich 43000 t, die übrigen europäischen Länder 224000 t, Türkei, Algier und Tunis 84000 t, Kapkolonie 30000 t, Südamerika (La Plata, Uruguay) 206000 t, Australien und Neuseeland 280000 t. Dies würde bei 12 % Gehalt 124560 t Wollfett ausmachen!

Die Extraktion gibt zwar größere Ausbeute, das Produkt enthält aber viel harzartige Schmieren, die Wolle wird zu stark entfettet und dadurch zu spröde, auch sind die letzten Reste des Lösungsmittels aus der Wolle schwer zu entfernen, ohne die Wolle zu beschädigen, so daß oft große Verluste an Lösungsmitteln eintreten. Andrerseits erhält man nach der andern Methode das Wollfett nicht direkt, sondern muß es aus den Waschwässern isolieren, was auch nicht ohne Verluste abgeht. Das durch Extraktion gewonnene Rohfett enthält ungefähr 12 % freie Fettsäuren, das durch Waschen gewonnene dagegen bis zu 30—40 % wovon etwa 20—28 % aus der beim Waschen benutzten Seife stammen.

a) Entfetten durch Extraktion.

E. Deiß[1]) (Apparat s. ds. Hdb. Bd. I, S. 611) hat 1856 zuerst den Schwefelkohlenstoff als Entfettungsmittel empfohlen, später auch A. H. Seyfferth[2]), doch machte einige Jahre später (1867) E. Jacobson[3]) darauf aufmerksam, daß die mit diesem Lösungsmittel entfettete Wolle leicht hart und gelb werde und die Extraktion nur für ordinäre Wolle brauchbar sei.

In Frankreich für Extraktion eingerichtete Fabriken gingen auch nach ganz kurzer Zeit wieder ein. F. Hartmann[4]) berichtet, daß 1868 keine solchen Entfettungsanlagen in Frankreich oder Belgien mehr beständen.

Trotzdem ist in Patenten immer wieder auf den Schwefelkohlenstoff zurückgegriffen[5]). 1873[6]) empfahl man Benzin zu benutzen, das wenigstens nicht die weiße Farbe der Wolle beeinträchtigt (s. a. ds. Hdb. Bd. I, S. 580 u. 585)[7]). E. F. Richter[8]) hat Amylalkohol vorgeschlagen, aber die Betriebsverluste bei diesem etwas wasserlöslichen Mittel waren zu groß. O. Braun[9]) verwendete Äther und einen besondern Apparat[10]), in dem die Wolle erst mit Wasser vom Schweiß und einem Teil des Schmutzes befreit, dann das Wasser durch Alkohol und dieser durch Äther verdrängt wurde. Nach dem Entfetten wurde der Äther wieder durch Alkohol und der Alkohol zum Schluß durch Wasser verdrängt.

Es gibt übrigens kaum einen Fettextraktionsapparat, der nicht auch für die Wollextraktion empfohlen worden ist[11]), obgleich die Wolle ganz andere

1) Deiß, Compt. rend. 1856, **42**, 207; Rep. of patentinvent. Dec. 1856, S 491; Dingler p. J. 1856, **140**, 135; 1857, **146**, 433; Wagners Jahresber. 1857, S. 108. — 2) Seyfferth, Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1857, S. 735. — 3) Jacobson, Industrieblatt 1867, S. 77; Wagners Jahresber. 1867, S. 526. — 4) Hartmann, Wagners Jahresber. 1868, S. 617. — 5) Mullings, D. R. P. Nr. 13262 v. 27. April 1880, s. a. ds. Hdb. Bd. I, S. 634; ferner Singer u. Jüdell, D. R. P. Nr. 46015 u. Nr. 49031 v. 16. Dez. 1888 u. Reichenbach, D. R. P. Nr. 80241 v. 13. April 1894. — 6) Jean, Monit. de la Teinture 1873, **17**, 142; Dingler p. J. 1873, **210**, 479; Benzin wurde auch von Juber u. Rieder, Simonis u. Coffin empfohlen. — 7) Weitere ältere Verfahren sind z. B. Büttner, D. R. P. Nr. 31657, 32689 u. 32955; Wagners Jahresb. 1885, S. 1077; J. Rhodes, D. R. P. Nr. 69242 v. 27. Okt. 1892; Cutter, Amer. Pat. Nr. 482995 v. 20. Sept. 1892 usw. — 8) Richter, Deutsche Industrie-Ztg. 1871, S. 348; Wagners Jahresber. 1871, S. 711; s. a. Töpler, Ber. 1871, **4**, 534; Rühlmann, Mitteilg. Hannov. Gew.-Ver. 1867, S. 973. — 9) Braun, D. R. P. Nr. 1554 v. 5. Nov. 1878; Ber. 1878, **11**, 1391; Dingler p. J. 1878, **220**, 568. — 10) Chem. Ind. 1878, S. 239; Schaedler, Technologie, 1. Aufl., Bd. I, S. 685. — 11) Vergl. ds. Hdb. Bd. I, S. 611, 618, 621, 622, 624, 638; siehe ferner speziell die für Wolle konstruierten Apparate von N. Rousselle, D. R. P. Nr. 117727 v. 27. Mai 1900. Mit diesem hat das Verfahren von F. N. Turney (D. R. P. Nr. 79142 v. 21. Febr. 1894) manches gemeinsam. Ferner E. Maertens, D. R. P. Nr. 93743 v. 11. Sept. 1895; Naßextraktion, D. R. P. Nr. 179447 v. 3. Jan. 1902.

Behandlung erfordert als z. B. Ölkuchen oder Knochen. Die voluminöse Wolle hält beim Ablassen der Fettlösung viel Lösungsmittel zurück; will man aber die Extraktion rentabel machen und die Feuersgefahr möglichst heruntersetzen, so muß das Lösungsmittel in bequemer Weise aus der Wolle wiedergewonnen werden, bevor die Wolle den Apparat verläßt. Zweitens ist die Wolle ein sehr empfindliches Material, das weder Hitze, noch erwärmte Luft oder Wasserdampf verträgt, ohne daß ihre Eigenschaften darunter leiden und außerdem ist eine Hauptbedingung, daß die Extraktion nicht vollständig sein darf, weil dann die Wolle spröde, hart und zum Verspinnen unbrauchbar wird.

In zweckmäßigerer Weise sucht ein der Délainage Verviétois Peltzer & Co.[1]) patentiertes Verfahren Verlusten an Lösungsmitteln vorzubeugen, indem die aus dem Apparat abgesaugte, mit Tetrachlorkohlenstoff beladene Luft durch eine dieses Lösungsmittel absorbierende Substanz, z. B. Fett enthaltendes Filtermaterial geführt werden soll. Als solches Filtermaterial kann natürlich nichtextrahierte Rohwolle dienen, von deren Fett dann die Dämpfe absorbiert werden.

Extraktion mit Benzin.

Dasselbe Verfahren wird auch nach einem Bericht von J. Merrith Matthews[2]) viel in Nordamerika verwendet und ist von den beiden größten dortigen Wollwäschereien (Arlington Mills, Lawrence, Mass. und Erben, Harding & Co.[3]), Philadelphia) zur höchsten Vollendung gebracht.

1000 engl. Pfund Rohwolle werden in einer Partie in einen starken, eisernen Zylinder gebracht und mit einem starken Eisensiebdeckel bedeckt, welcher in seiner Lage gut befestigt wird. Darauf wird der Zylinder verschlossen und bis auf wenige Millimeter Druck evakuiert. Man läßt dann etwa 37^0 warmes Benzin zufließen, das schon einmal zur Extraktion gedient hat, läßt dieses eine halbe Stunde durch die Wolle zirkulieren und preßt es dann wieder heraus, indem man die Wolle vermittels eines auf einem Kolben befestigten, starken Siebbodens von unten her gegen den Siebdeckel kräftig drückt. Die Fettlösung wird abgezogen und abdestilliert. Die Wolle wird mit frischem, noch nicht benutztem Benzin in gleicher Weise nachgewaschen; die hierbei resultierende Lösung wird dann in ein Vorratsgefäß gedrückt, um beim Extrahieren einer neuen Wollpartie benutzt zu werden. Die Wolle wird durch Senken des Siebbodens und Durchblasen von warmer Luft oder besser (in den Arlington Mills) von warmer Kohlensäure vollständig vom Lösungsmittel befreit. Die in dem Gase enthaltenen Benzindämpfe werden durch Passieren eines Filters von noch nicht extrahierter Wolle zurückgewonnen und die Kohlensäure zum Gasometer zurückgeleitet oder, falls Luft benutzt wurde, zur Beseitigung von Feuers- und Explosionsgefahr erst durch Wasser und dann erst ins Freie geleitet. Ist die Wolle von Benzin befreit worden, so wird sie noch durch Waschen mit lauwarmem Wasser von Seifen und andern löslichen Salzen befreit. Nach Entfernen des Waschwassers durch Auspressen wird die Wolle zur Entfernung von unlöslichem Schmutz in gewöhnlicher Weise in einem offenen Gefäß mit schwacher Seifenlösung gewaschen. Das Ganze erfordert nur $^1/_2$—2 Stunden Zeit und der Prozeß geht fast automatisch vor sich. Die erzielte Wolle ist von vorzüglicher, glanzreicher Qualität und gibt angeblich 10 % mehr Ware in Ausbeute, als die in üblicher Weise mit Soda usw. gewaschene. Die Hauptsache ist, daß die zweite Behandlung mit Benzin nur das oberflächliche Fett entfernen darf; das im Innern der Faser enthaltene Fett, das die Elastizität der Ware bedingt, muß erhalten bleiben. Die zweite Behandlung ist also nur ein kurzes Spülen, aber keine Extraktion.

---

1) Délainage Verviétois, D. R. P. Nr. 160375 v. 28. Jan. 1903. — 2) J. Merrith Matthews, Textile Colorist 1906, **28**, 65; Chem.-Ztg. 1906, **30**, Rep. 150. — 3) W. Erben, D. R. P. Nr. 143698 v. 18. Juni 1899; vgl. F. u. H. Shumann, D. R. P. Nr. 229710 v. 21. Mai 1908; Österr. Pat. Nr. 44377 v. 15. Mai 1910.

Für die englische Patentgesetzgebung ist es bezeichnend, daß dieses in Amerika seit längerer Zeit allgemein benutzte Verfahren in England 1906 noch patentiert werden konnte[1]). Allerdings weicht dieses Patent insofern von dem in Amerika üblichen Verfahren ab, daß die Wolle nicht in der Presse sondern in besonderen Kasten zum Entfernen des Benzins durchlüftet wird, wobei zum Durchlüften ein geschlossener Luftkreislauf benutzt wird, der nach Durchgang durch die Wolle in einem Kondensationsapparat von Benzin möglichst befreit und dann vor Eintritt in die Wollbehälter wieder erwärmt wird. Ob dies aber eine Verbesserung des amerikanischen Systems sein soll, dürfte wohl zweifelhaft sein.

Extraktion mit Petroleum.

Die Amerikaner haben an Stelle der leicht flüchtigen auch schwerer flüchtige Lösungsmittel benutzt[2]). Die Wolle wird nach diesem Verfahren mit raffiniertem Petroleum entfettet, dann wie sonst zur Entfernung von Schmutz usw. mit Seifenlösung behandelt und endlich in reinem Wasser gespült. Die Petroleumextrakte bestehen, da die Wolle vorher nicht getrocknet wird, aus einer Emulsion von Fett, Petroleum und konzentrierter Seifenbrühe, und werden erwärmt, bis die Emulsion sich klärt und die Petroleumlösung sich oben abscheidet. Sie wird dann abgezogen und auf -7^0 bis $+4^0$ abgekühlt, wobei das Wollfett sich abscheidet. Der abgekühlte, klare Kohlenwasserstoff wird abgezogen und wieder zur Extraktion benutzt.

Dieses sehr praktische Verfahren sei nach dem Patent von J. H. Wingfield[3]) näher beschrieben. Benutzt wird ein Petroleumschweröl vom spez. Gew. 0,637—0,878 und extrahiert wird bei etwa 50°, wobei eine dem Leviathanbottiche ähnliche Apparatur (s. S. 696) benutzt wird. Nach 20 Minuten langem Verweilen der Wolle in der Extraktionsflüssigkeit wird die Fettlösung abgezogen und der Prozeß, wenn nötig, wiederholt. Die Wolle wird sodann in Wasser und neutraler Seifenlösung schnell gewaschen und gespült, ausgepreßt und getrocknet. Die warme Fettlösung wird filtriert, zur Abscheidung des Fettes abgekühlt und die klare Lösung wieder zum Entfetten verwendet. Allmählich häuft sich dabei in dem Petroleum ein sehr leicht löslicher, öliger Anteil aus dem Wollfett an; ist der Gehalt des Extraktionsmittels an diesem Öl schließlich zu groß geworden, so wird das Gemisch noch als Schmiermittel benutzt oder bei der Lederfabrikation statt Dégras verwendet; vor dem gewöhnlichen Dégras besitzt dieses Mittel den Vorteil, völlig säurefrei zu sein. Wingfield wollte dem Petroleum vor der Benutzung etwas fettes Öl (Glyzeride) zusetzen, damit die Wolle gleich eingeschmälzt den Apparat verläßt und direkt nach dem Trocknen versponnen werden könnte. Aber abgesehen davon, daß die geringen, hierbei in Frage kommenden Ölreste beim Nachwaschen und Spülen doch wieder entfernt werden, macht Herbig[4]) darauf aufmerksam, daß mit dem Extrakte doch auch Kohlenwasserstoffe in die Wollschmälze gelangen würden, was auf keinen Fall zu befürworten sei. Über die dem Wingfieldschen Patent ähnlichen Vorschläge von Borchers s. weiter unten S. 699.

Andere Extraktionsverfahren.

F. Wislicki[5]) will die Wolle in Gegenwart des flüchtigen Lösungsmittels mit schwefliger Säure mit oder ohne Zusatz von SO_3 unter Druck behandeln. Hierdurch sollen die im Wollschweiß vorhandenen Seifen zersetzt

1) Engl. Pat. Nr. 10691 v. 22. Mai 1906; Burt, Jackson u. Finsch, Sidney, N. S. Wales, Chem.-Ztg. Rep. 1906, **30**, 327. — 2) Textile World Record 1906, nach Österr. Wollen- u. Leinenind. 1906, **26**, 352; Chem.-Ztg. Rep. 1906, **30**, Rep. 133. — 3) J. H. Wingfield, Franz. Pat. Nr. 251308 in Chem. Revue 1896, **3**, 289; Engl. Pat. Nr. 20433 v. 29. Okt. 1895. — 4) Herbig, Verwertung der Abfallprod., S. 44; vgl. Herbig, Über Wollspickmittel, Ztschr. f. d. ges. Textilind. 1897/98, **1**, 727. — 5) Wislicki, D. R. P. Nr. 121093 v. 10. April 1900.

werden und ihre Säuren mit in die Fettlösung gehen. Gleichzeitig soll die Wolle gebleicht und die Qualität des rohen Wollfetts verbessert werden.

Bei den Extraktionsmethoden muß, wenn nicht Aceton oder Alkohol zur Extraktion verwendet wurde, die Wolle vorher getrocknet sein. (Bei der Verwendung von Schwefelkohlenstoff soll das Trocknen unnötig sein, aber dieses Extraktionsmittel hat ja andere Schattenseiten, die es für diesen Zweck unmöglich machen.) Verwendet man Benzin oder Petroleum bei nicht getrockneter Wolle, so erhält man keine klare Lösung, sondern eine in dem Extraktionsmittel aufgeschwemmte, aus der Seife des Wollschweißes stammende Emulsion, die sich nur sehr schwer trennen läßt. Diesem Übelstand sucht E. Maertens abzuhelfen. Entweder[1]) soll man die Emulsion unter Druck als fein verteilten Sprühregen in eine konzentrierte Salzlösung einführen, die 6—8 % Schwefelsäure enthält; hierdurch werden die Seifen zersetzt, die Alkalisalze, Schleim und Wasser werden von der Salzlösung zurückgehalten, und oben sammelt sich die klare, praktisch von Wasser, Alkali und Säure freie Fettlösung an, die nun ohne weiteres abdestilliert werden kann. Oder man kann umgekehrt die Salzlösung durch die Emulsion treiben[1]) oder endlich erst die Wolle durch Ausziehen mit Wasser oder ähnl. in gewohnter Weise von Seifen usw. befreien, dann die nasse Wolle mit konzentrierten Salzlösungen oder verdünnten Säuren oder beiden gleichzeitig tränken und unmittelbar mit Benzin extrahieren[2]). In letzterem Falle erhält man beim Ablassen der Fettlösung sofort zwei Schichten, wovon die Benzinschicht abgezogen und abdestilliert wird. Für diese Verfahren werden meistens Kochsalz, Glaubersalz, Natriumbisulfat, Oxalsäure, Schwefelsäure und Salzsäure empfohlen.

b) Entfetten durch Waschen.

In Amerika bevorzugt man die Extraktion, in Europa, speziell in Deutschland, dagegen das Entfetten durch Waschen. Früher wurde hierzu faulender Urin als lösendes und emulgierendes Mittel genommen; 1866 wandte A. L. Trenn[3]) in der Tuchfabrik J. S. Forster in Grünberg und ungefähr um dieselbe Zeit A. Philippe und G. Fortier[4]) in England und Frankreich statt dessen eine Lösung von kohlensaurem Ammonium an. Letzteres wird heute noch hierfür viel verwendet, auf 100 kg Wolle durchschnittlich 1 kg des Salzes. Weiter sind als Waschmittel sehr viele Substanzen vorgeschlagen worden, z. B. Wasserglas[5]), das in Rußland noch viel benutzt werden soll[6]), Pottasche[7]) und ähnliche Mittel. Sonst werden wohl außer Ammoniumcarbonat nur noch Soda und Seife verwendet, wobei die Seife auch erst im Bade selbst hergestellt zu werden braucht[8]).

---

1) E. Maertens, D. R. P. Nr. 141595 v. 15. Juni 1900. — 2) E. Maertens, D. R. P. Nr. 155744 v. 13. April 1902. — 3) A. L. Trenn, Dinglers Polyt. Journ. 1867, **183**, 479; Wagners Jahresber. 1867, S. 555. — 4) A. Philippe u. G. Fortier, Monit. scientif. 1867, S. 973. — 5) v. Baerle & Co., Hess. Gewerbeblatt 1871, Nr. 15; Dinglers Polyt. Journ. 1871, **200**, 423; Wagners Jahrb. 1871, S. 710. — 6) s. Muspratts Chemie. 3. Aufl., **6**, 960; s. a. O. Büchner, Die neuen Wascheinrichtungen, Weimar 1858, S. 79; Grothe, Ztschr. des Ver. f. Wollinteressenten 1871, S. 212; D. Polyt. Ztg. 1875, 171; Wagners Jahresber. 1875, S. 934. — 7) Villermet u. Mannheim, Génie industr. 1856, S. 120; Wagners Jahresber. 1856, S. 293; weiter Kraut, D. Industrieztg. 1874, S. 308; Wagners Jahresber. 1874, S. 417. — 8) Langbeck, Engl. Pat. Nr. 66 v. 2. Juni 1889.

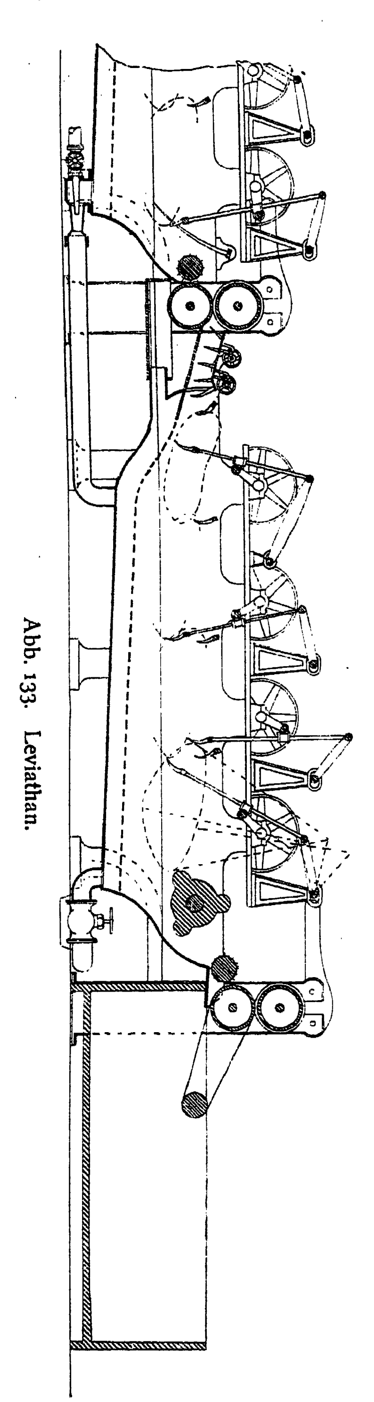


Abb. 133. Leviathan.

Die bei der Wollwäsche benutzte Apparatur ist folgende:

Wurde die Wolle nicht schon vor der Schur gewaschen („Rücken- oder Pelzwäsche"), so muß sie vor der eigentlichen Wäsche, um den groben oberflächlichen Schmutz zu entfernen, einer Vorwäsche unterworfen werden. Das Waschsystem besteht dann aus einer Kufe und drei, vier bis fünf Leviathanbottichen. Der gemeinsame Grundgedanke für alle solche Konstruktionen ist, daß die Wolle, die auf einem endlosen Tuche den Speisewalzen dargeboten wird, von einer Eintauchwalze (Plongeur) in die Waschbrühe untergetaucht und dann von Rechen, die durch gekröpfte Wellen bewegt werden, gehoben und durch den ganzen Apparat geführt wird. Am Ende des Bottichs wird die Wolle von einer besondern Vorrichtung herausgehoben und zwischen einem Walzenpaar ausgepreßt. Sie kommt dann wieder auf ein Transporttuch oder Transporttisch, um zu der nächsten Maschine gebracht zu werden. Das im Kulissenlager laufende Walzenpaar soll nicht nur die Brühe aus der Wolle herausquetschen, sondern auch zusammengeballte Schmutzklumpen zerquetschen. Die Waschbrühe läuft von Bottich zu Bottich der Wolle entgegen, wird also nach dem Gegenstromprinzip angereichert und auf Wollfett verarbeitet. Zur Beförderung und Erwärmung der Waschbrühe sind in den Verbindungsrohren zwischen den Bottichen Injektoren eingebaut. Man geht mit der Temperatur nie wesentlich über 40°—50°, da die alkalische Waschflotte sonst die Wolle angreift. Alle Bottiche sind mit Siebboden versehen, durch welche die schwereren Schmutzteile hindurchfallen.

Wollwaschseife. Die zum Waschen benutzte Ammoniakseife wird oft so hergestellt, daß man zu dem heißen Waschwasser Ammoniak gibt und dann recht langsam technische Ölsäure zufließen läßt. Hierdurch entstehen jedoch stets trotz allen Rührens Klümpchen, und um dies zu verhindern, wird nach dem Verfahren von J. Koninc[1]) eine völlig homogene Ammoniakseife auf der Faser selbst in folgender Weise in der Waschmaschine selbst erzeugt. In dem ersten Trog wird dem Wasser etwas Soda, Pottasche oder Handelsammoniak zugesetzt. Nachdem die Wolle dann die Preßwalzen passiert hat, wird sie auf dem Transporttuche mit Oleïn und zwar mit der Hälfte der zum vollkommenen Auswaschen erforderlichen Menge besprengt, geht wieder unter eine Pressewalze, wodurch die Fettröpfchen sehr fein verteilt werden und die Faser mit einer äußerst feinen Ölschicht überziehen. Jetzt kommt die Wolle in die zweite Wanne, die ammoniakhaltiges auf 30 bis 50° erwärmtes Wasser enthält, wodurch

1) Koninc, D. R. P. Nr. 146052 v. 27. Sept. 1901.

sich auf der Faser eine sehr homogene und wirksame Seifenschicht bildet. Nach Abpressen wird in gleicher Weise nochmals mit Oleïn bebraust und Seife gebildet und die Wolle endlich gespült. Da die Seife direkt zur Wirkung kommt und viel gleichmäßiger verteilt ist, wirkt sie intensiver und verhindert Fleckenbildung bei der Weiterbehandlung der Wolle.

Gebrüder Schmidt[1]) verwenden an Stelle der flüssigen Bäder Schaumbäder, welche aus evtl. andere Entfettungsmittel enthaltenden Seifenlösungen durch Durchblasen von Dampf oder heißer Luft erzeugt werden. Dadurch soll die Arbeitszeit sehr abgekürzt werden und eine Verfilzung der Wolle weniger leicht eintreten.

J. Merrith Mathews[2]) bestimmte besonders den Gewichtsverlust der Wolle nach Waschen mit verschiedenen Wollwaschmitteln in üblicher Weise in der auf 60° erwärmten Lösung.

	Gewichtsverlust
Wasser mit 0,5%iger Olivenölseife . . .	4,9 %
„ allein	14,0 %
„ mit 1,5%iger Soda (Na_2CO_3) . .	40,3 %
„ „ 1,0 „ Ammoniakwasser .	—
„ „ 0,01 „ Natronlauge . . .	43,0 %
„ „ 0,05 „ „ . . .	57,0 %
„ „ 0,1 „ „ . . .	66,7 %
„ „ 0,2 „ „ . . .	81,2 %

Das Wasser, in welchem die Wolle vorgewaschen wurde, das sog. Wollschweißwasser, enthält hauptsächlich die löslichen Salze und Seifen des Wollschweißes neben etwas emulgiertem Fett. Gewöhnlich wird es, falls man es nicht einfach wegfließen läßt, auf Pottasche verarbeitet. Ein englisches Verfahren[3]) läßt dabei das Wasser so weit eindampfen, bis die konzentrierte Lauge sich leicht vom Fett absetzt, und scheidet dann das Fett durch Zentrifugieren ab, während A. u. P. Buisine[4]) das Wollschweißwasser nach Vergären auf flüchtige Fettsäuren oder Acetonöle verarbeiten wollen.

Vaudate und Lagye[5]) wollen das Entfetten und Entschweißen der Wolle dadurch befördern, daß sie während des Leviathanprozesses durch die Rechen einen elektrischen Strom durch die Waschflüssigkeit leiten.

Eine neue maschinelle Vorrichtung zum Entschweißen von Wolle in einem ununterbrochenen Arbeitsgange hat G. Malard[6]) angegeben.

F. und C. Schumann[7]) lösen erst das eigentliche Wollfett durch ein Extraktionsmittel und entfernen dann die Kalisalze durch Waschen in einer Operation. Hierzu haben sie einen besonderen Apparat konstruiert, in welchem die zwischen endlosen Bändern ausgebreitete Wolle durch geschlossene Behälter geführt wird. In diesen Behältern wird die Wolle erst mit einem wollschweißlösendem Mittel und in der weiteren Passage dann mit dem Waschwasser kräftig berieselt. Der Apparat ist geteilt in verschiedene Unterabteilungen, die unabhängig voneinander erhitzt werden, und zwar so, daß die Temperatur beständig bis zu der für die Verdampfung des Lösungsmittels nötigen Hitze zunimmt. Die Dämpfe werden abgesaugt und kondensiert. Als Lösungsmittel kann z. B. Naphtha verwendet werden.

---

1) Gebr. Schmidt, D.R.P. Nr. 226351 vom 1. Jan. 1910. — 2) Mathews, Chem.-Ztg. 1905, **29**, 620. — 3) Engl. Pat. Nr. 15131 v. 9. Juli 1898, J. Smith & Sons u. W. Leach. — 4) A. u. P. Buisine, Chem.-Ztg. 1897, **21**, 1003; 1898, **22**, 18; vgl. Klar, Chem. Ind. 1898, S. 116; H. Lang, D. R. P. Nr. 94627; Duchemin u. Oppenheimer, Compt. rend. 1899; Bull. de la Soc. chim. 1899. — 5) Vaudatte u. Lagye, D. R. P. Nr. 218666 vom 28. Febr. 1909; Österr. Pat. Nr. 47097/29 vom 1. Nov. 1910; U. S. A. Pat. Nr. 961468 vom 14. Juni 1910. — 6) G. Malard, D. R. P. Nr. 201256 v. 11. Novbr. 1905. — 7) F. u. C. Schumann, D. R. P. Nr. 229710 vom 21. Mai 1908; Österr. Pat. Nr. 44377 v. 15. Mai 1910. Vgl. auch D. R. P. Nr. 282675 v. 17. Jan. 1913.

Abb. 134. Extraktions- und Wollwaschapparat nach F. und C. Schumann, Längsschnitt.

In früheren Zeiten trennte man die Wollschweiß- und Wollfettwaschwässer nicht voneinander, sondern verarbeitete sie zusammen auf Pottasche[1]).

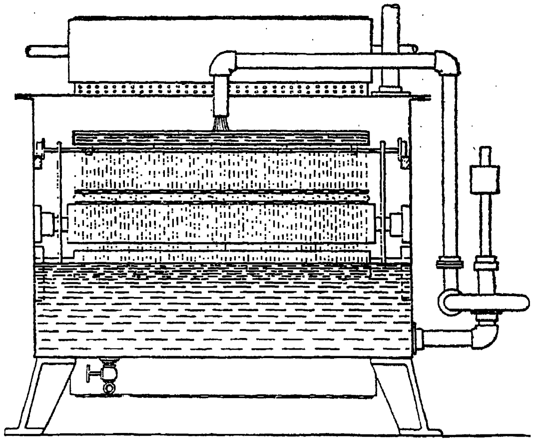


Abb. 135. Extraktions- und Wollwaschapparat nach F. und C. Schumann, Querschnitt.

2. Gewinnung des Wollfetts aus den Waschwässern.

Verfahren von Vohl.

Vohl[2]) gab um 1870 den Anstoß zu der heutigen Wollfettindustrie. Er schlug die Fettstoffe durch Chlorcalciumzusatz nieder, die abfiltrierten Kalkseifen wurden mit einer entsprechenden Menge schwefelsäurefreier Salzsäure unter Durchleiten von Dampf zersetzt, wobei die sich entwickelnden übelriechenden Dämpfe erst durch Kalkmilch und dann in die Feuerung geleitet wurden.

Verfahren von Neumann.

Neumann[3]) benutzte später statt Chlorcalcium Kalkmilch. Die Abwässer bei dem Neumannschen Verfahren besaßen aber alkalische Reaktion und gingen schnell in Fäulnis über. Um diesem entgegenzuwirken, läßt Neumann in einem Zusatzpatent[4]) nach dem Fällen mit Kalkmilch dem Reaktionsgemisch

---

1) H. Vohl, Dinglers Polyt. Journ. 1858, **147**, 304; Schwamborn, ebenda 1875, **216**, 517. — 2) H. Vohl, Dinglers Polyt. Journ. 1867, **185**, 465. — 3) Neumann, D. R. P. Nr. 277 v. 15. Juli 1877; s. a. Industrie-Blätter 1877, S. 267. — 4) Neumann, D. R. P. Nr. 11112 v. 19. Dezbr. 1879; vgl. a. Chem. Ind. 1894, S. 153.

eine dem Kalk entsprechende Menge Eisenvitriol oder Magnesiumsulfat zusetzen, wodurch erstens eine fast augenblickliche Klärung erzielt wird und zweitens den Abwässern die alkalische Reaktion genommen wird.

Eine entschiedene Verbesserung von Vohls Verfahren brachte W. Graff[1]) in Lesum bei Bremen, der zum Fällen der Wollwaschwässer oder der Abwässer der Wollkämmereien eine mit Salzsäure angesäuerte Chlorcalciumlösung benutzte. Durch diese wurden die kohlensauren Alkalien der Waschwässer neutralisiert; die Salzsäuremenge ist so zu bemessen, daß die resultierenden Abwässer neutral reagieren und die Bildung von Calciumcarbonat verhindert wird. Die Kalkseifen werden wie im Vohlschen Verfahren mit der nötigen Menge Salzsäure zerlegt und das rohe Wollfett isoliert. Dieses Patent scheint auf die Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen übergegangen zu sein[2]).

Gewinnung durch Zentrifugieren.

Andere Wege schlägt ein Verfahren ein[3]), das von Borchers in einer Fabrik bei Boston (Mass.) praktisch verwertet worden ist. Borchers hat eine besondere Zentrifuge (Separator) konstruiert, die die Wollwaschwässer in Wollfett, das weiter verarbeitet wird, Seifenbrühe, die in die Wollwäscherei zurückgeht, und Schmutz trennt, wobei die Seifenlaugen so oft immer wieder benutzt werden, bis ein zu starker Geruch ein Absetzen der Lauge erfordert. Der Schmutz wird in einer Form gewonnen, in welcher er direkt als Düngemittel verwendet werden kann.

Ähnlich ist das Verfahren von John Smith and Sons, Ltd. und Walter Leach[4]). Die Seife, Pottasche und Wollfett enthaltenden Waschwässer werden auf $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ Volumen eingedampft und dann zentrifugiert. Dadurch wird das Wollfett (spez. Gew. 0,916) von der Seifenbrühe (spez. Gew. etwa 1,35 bis 1,40) getrennt und dann weiter verarbeitet, während die Lauge eingedampft und durch Kalzinieren auf Pottasche verarbeitet werden soll. Nach diesem Verfahren sollten also — falls die Beschreibung richtig ist — die aus den natürlichen Seifen des Wollfettes und der beim Waschen zugesetzten Seife stammenden Fettsäuren einfach verbrannt werden!

Verfahren von O. Braun.

Die größte Bedeutung für Deutschland hat ein Verfahren von O. Braun[5]) gehabt, weil nach diesem zum ersten Male reines Lanolin (wasserhaltiges Wollfett) gewonnen und in den Handel gebracht wurde. Braun zentrifugierte ebenfalls die Wollwaschwässer, wobei das Wollfett von dem Schmutz und der Seifenlauge getrennt wird; die Seifenlaugen werden zur Wiedergewinnung der Fettsäuren durch Säure zersetzt, während das rohe, wasserhaltige Wollfett auf Lanolin verarbeitet wird (s. unten S. 701)[6]). Zu diesem Verfahren hat die

1) W. Graff, D. R. P. Nr. 41597 vom 16. Sept. 1886. — 2) Vgl. auch Vulpius, Pharm. Centrh. 1893. — 3) Borchers, Amer. Pat. Nr. 349106; Ztschr. f. angew. Chem. 1890, **13**, 98. — 4) John Smith & Sons u. W. Leach, Engl. Pat. Nr. 15131 vom 9. Juli 1898; D. R. P. Nr. 113894 vom 13. Jan. 1899; Chem.-Ztg. 1899, **23**, 979; Ztschr. f. angew. Chem. 1900, **23**, 942. — 5) O. Braun, D. R. P. Nr. 22516 vom 20. Okt. 1892. — 6) In einem Vortrag am 4. Januar 1890 im Hannoverschen Bezirksverein des Ver. A. Chem. nahm Borchers die Priorität bez. der Trennung der Wollwaschwässer mittels Zentrifuge in Wollfett, Schmutz und Seifenlauge für sich in Anspruch, vgl. oben.

Fabrik chemischer Produkte A.-G. in Berlin, die das Braunsche Patent erwarb, eine Reihe Zusatzpatente genommen, die, soweit sie die Weiterverarbeitung des rohen Wollfetts betreffen, weiter unten behandelt werden. In dem D. R. P. Nr. 43615 wird das Wollfett aus den Wollwaschwässern nicht durch Zentrifugieren gewonnen, sondern hartes, kalkhaltiges Wasser in die Waschwässer in kräftigem Strahl und reichlicher Menge eingespritzt. Da hierdurch die emulsionsbildenden Seifen als unlösliche Kalkseifen ausfallen, wird die Emulsion aufgehoben; das Wollfett steigt in festen Flocken und käseartigen Massen in die Höhe, wird durch geeignete Schöpfvorrichtungen abgeschöpft und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Zusatz von wasserlöslichen Salzen der alkalischen Erden oder der Schwermetalle zu dem Fällungswasser erleichtert das Verfahren, das ja eigentlich ein altbekanntes ist.

Schon viel früher[1]) war ein anderes rationelles Verfahren zur Gewinnung von Wollfett angegeben worden. Man benutzt zu diesem Verfahren Zersetzungsbottiche von etwa 7000 Liter Inhalt; in diesen werden die Wollwaschwässer nach dem Absetzen vom gröbsten Schmutz mit Schwefelsäure zersetzt; es genügen etwa 1,5—3,2 Liter Säure von 50°—60° Bé auf 1 cbm Waschwasser. Die Flüssigkeit wird dann durch direkten Dampf auf 65° bis 67° erwärmt, wobei sich das Fett als braune, krümelige Masse an der Oberfläche sammelt. Die Brühe wird nach dem Erkalten vom Fett abgelassen und das Fett nach Abtropfenlassen durch kalte Pressung von dem anhängenden Wasser befreit um darauf zwischen geheizten Platten ausgepreßt zu werden. Bei dem kalten Pressen fließt ein Gemenge von Wasser und Fett in inniger Emulsion ab; um das darin enthaltene Fett zu gewinnen, wird die Emulsion mit $^1/_3$ Vol. Wasser, das 2—3 % Schwefelsäure enthält, eine Stunde gekocht und nach zweistündigem Stehen das abgesetzte Wasser abgezogen. Das Fett wird zur Entfernung der Schwefelsäure noch mit Wasser ausgekocht, abgezogen und mit gespanntem Dampf getrocknet.

Die Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei-Bremen hat anscheinend später das Schwefelsäureverfahren benutzt, gibt aber dann in einer Patentbeschreibung[2]) an, daß die Zersetzung der Wollwaschwässer statt mit Schwefel- oder Salzsäure, besser mittels schwefeliger Säure geschieht, wodurch die Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Schwefelalkalien der Waschwässer und die sonst sehr rasch eintretende Fäulnis der Abwässer verhindert werden soll.

Langbeck[3]) läßt die Waschwässer im Vakuum möglichst weit eindampfen und dann wiederholt mit 50—60 %igem Spiritus auswaschen. Hierbei gehen die Seifen und sonstigen löslichen Salze in Lösung, während das Wollfett und der Schmutz zurückbleiben.

E. Vial[4]) hat vorgeschlagen, dem nach einer der oben beschriebenen Methoden erhaltenen Niederschlag von Fett, Schmutz und Wasser eine gewisse Menge Wollfett oder anderes Fett zuzusetzen; hierdurch soll beim Erhitzen sowohl das Verdampfen des Wassers als auch das Absetzen des Schmutzes erleichtert werden.

1) Dinglers Polyt. Journ. 1870, **195**, 173; Herbig, Verwertung usw. S. 20. — 2) Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei, D. R. P. Nr. 55056 v. 15. Juni 1890; Wagners Jahresber. 1891, S. 1164. — 3) Langbeck, Engl. Pat. Nr. 66 v. 2. Juni 1889; Fitticas Jahresber. 1890, S. 2864; Chem.-Ztg. 1890, **14**, 808. — 4) E. Vial, D. R. P. Nr. 99953 v. 18. Aug. 1897; vgl. Belg. Pat. Nr. 150289.

R. B. Griffin[1]) konzentriert die Wollwaschwässer durch Eindampfen und vermischt den Rückstand mit einem säurehaltigen, aufsaugend wirkenden Stoff, vorzugsweise Calciumphosphat. Das Gemenge wird dann bis zum völligen Verdampfen des Wassers erhitzt, wonach das Wollfett aus dem Rückstand durch Pressen oder Extraktion isoliert wird. Die dann zurückbleibende Masse soll als Düngemittel verwendet werden.

E. Dowic[2]) kocht die Wollschweißwässer mit zuckerhaltigen Flüssigkeiten, z. B. Melasse. Der dabei abgeschiedene Brei trennt sich bei Wiederholen des Vorganges in Wollfett, darunter schwimmende Fettsäuren und eine wässerige Lösung von Zuckeralkali, während der Schmutz sich als Schlamm zu Boden setzt.

Chs E. Sweet[3]) vereinigt die Abscheidung des rohen Wollfetts aus den Wollwaschwässern mit einem gleichzeitigen Bleichprozeß, indem er die Wässer mit einem Alkalimanganat oder -permanganat bis zur bleibenden Rotfärbung des Wassers versetzt.

A. Born[4]) will sogar die Wolle mit „Saugerden", wie z. B. Infusorienerde, Tonerde, Kreide oder dergl. entfetten.

3. Aufarbeiten des Rohfettes.

Zusammensetzung des Rohfettes.

Der in der Presse oder Zentrifuge nach dem Abscheiden des rohen Wollfettes zurückbleibende Schmutz enthält noch große Mengen Fettkörper, weshalb man die Preßrückstände noch mit Benzin extrahiert. Herbig[5]) fand z. B. folgende Zusammensetzung eines Preßrückstandes:

Wasser	10,66 %	Phosphorsäure	0,09 %
Fett	34,74 %	Eisenoxyd und Tonerde	0,90 %
Sonstige organische Stoffe	22,37 %	Kalk	0,25 %
Sand und Schmutz	30,32 %	Magnesia	0,10 %
Lösliche Kieselsäure	0,08 %	Alkalien	0,12 %
Schwefelsäure	0,28 %	Summa:	99,91 %

Das durch Waschen erhaltene Wollfett unterscheidet sich vom Extraktionsfett nur dadurch, daß es bei dem sauren Darstellungsverfahren noch die Fettsäuren der natürlichen Wollschweißseifen und der beim Waschen benutzten Seife, beim sog. basischen Verfahren die Kalk- oder Magnesiumseifen dieser Fettsäuren enthält. Sonst ist die Zusammensetzung die gleiche: ein mit Eiweißkörpern und deren Zersetzungsprodukten, sowie feinstem, organischem Staub beladenes, neutrales Wollfett. Für die Reinigung und Aufarbeitung dieses Wollfetts auf verwertbare Produkte sind nun außerordentlich viele Verfahren angegeben worden. Während man zuerst das wollfetthaltige Rohmaterial, wie schon oben erwähnt, zur Erzeugung von Leuchtgas usw. zu verwerten suchte, interessieren uns hier nur die Verfahren, die eine Isolierung des Wollfetts beabsichtigen. Diese kann man in zwei große Gruppen teilen, je nachdem sie als Endresultat reines Wollfett liefern oder das Wollfett in mehr oder

1) Griffin, D. R. P. Nr. 66754 v. 3. Mai 1892. — 2) Dowic, U. S. A. Pat. Nr. 892370 vom 30. Juni 1908. — 3) Chs. E. Sweet, Amer. Pat. Nr. 761265 v. 31. Mai 1904. — 4) Born, D. R. P. Nr. 143567 v. 30. Juni 1901; vgl. a. Wetzel, Ztschr. f. d. ges. Textilind. 1906, **10**, 2. — 5) Herbig, Verwertung der Abfallprodukte, S. 21.

minder veränderte Fraktionen zerlegen[1]). Eine scharfe Trennung ist nicht gut durchführbar, soll aber hier doch versucht werden.

Das rohe Wollfett wurde (1908) in Hamburg zu etwa 15—16 M pro 100 kg gehandelt.

4. Darstellung von reinem Wollfett.

Verfahren von O. Braun.

Wir haben schon oben gesehen, daß nach dem Verfahren von Braun[2]) das rohe Wollfett durch Zentrifugieren gewonnen und durch Kneten mit

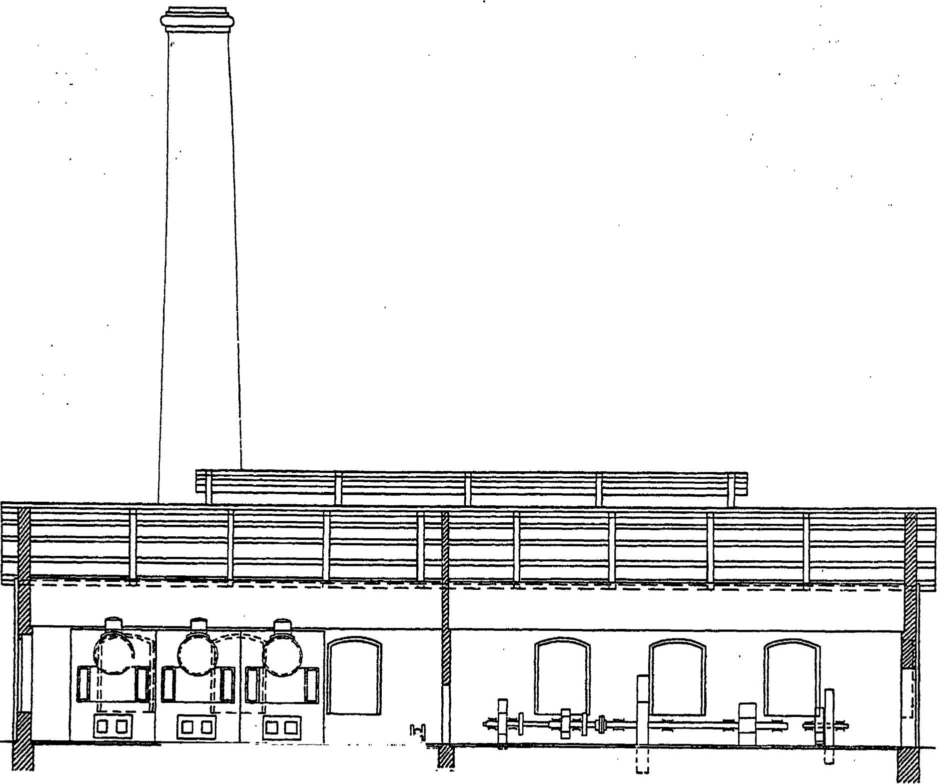


Abb. 136. Anlage für Fettschlammextraktion. Maschinenanlage. (Längsschnitt.)

Wasser vorgereinigt wurde. Zur weiteren Reinigung wurde es dann mit Wasser gekocht, nach dem Absetzen das klare Fett abgeschöpft, gekühlt und in Äther oder heißem Äthyl- oder Methylalkohol gelöst und vom Schmutz abfiltriert. Nach Verdunsten des Lösungmittels ließ Braun das so erhaltene reine Wollfett wieder mit etwa 25 % Wasser zusammenkneten, wobei eine neutrale, fast geruchlose, weiße Salbe, das Lanolin, erhalten wurde.

Das Braunsche Verfahren wurde dann von der Patentinhaberin, Fabrik chemischer Produkte, A.-G. in Berlin weiter ausgestaltet.

---

1) Eine solche Klassifikation ist zuerst von Herbig in seiner bereits mehrfach zitierten Abhandlung durchgeführt worden. — 2) O. Braun, D. R. P. Nr. 22516 v. 20. Okt. 1882.

Nach dem ersten Zusatzpatente[1]) wurden die Wollwaschwässer nach schon bekanntem Verfahren mit Erdalkalien oder Oxyden der Schwermetalle gefällt, oder käufliches, rohes Wollfett wurde, wie oben beschrieben, künstlich emulgiert und dann gefällt, oder einfach mit Alkalien, alkalischen Erden oder deren Hydraten oder Schwermetalloxyden unter Beigabe von wenig Wasser zusammengeschmolzen. Aus dem ausgeschiedenen Gemisch von Erdalkali- oder Schwermetallseifen und Wollfett wurde dann, unter Erwärmung mit Aceton, das Wollfett extrahiert. Oder das rohe Wollfett wurde erst in Aceton gelöst und dann die Bildung der unlöslichen Seifen herbeigeführt. Oder schließlich konnte man das Seifenwollfettgemisch mit solchen Substanzen behandeln, die sowohl Seifen wie Wollfett zu lösen vermögen (Benzin, Benzol,

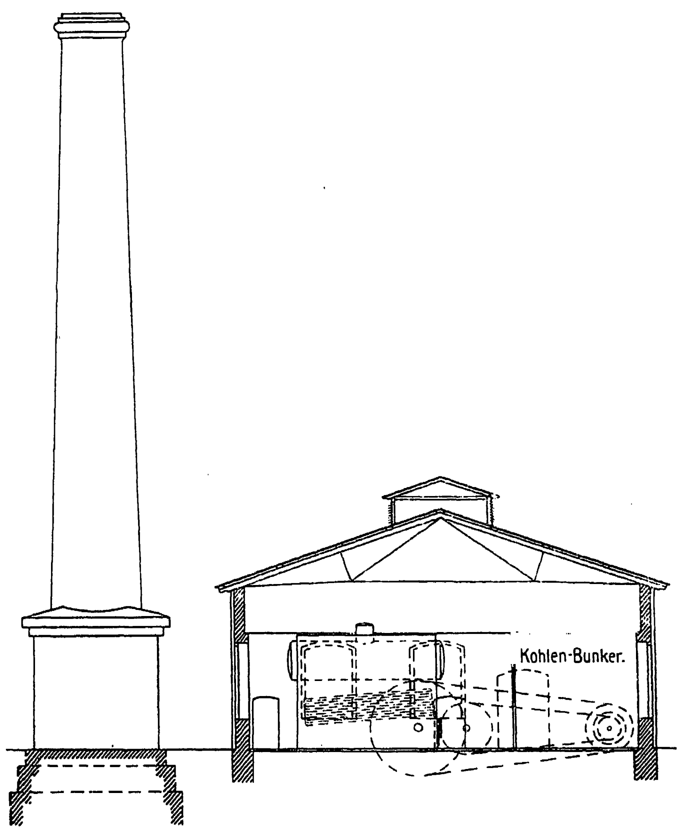


Abb. 137. Anlage für Fettschlammextraktion. Maschinenanlage. (Querschnitt.)

Xylol, Toluol, Schwefelkohlenstoff oder Amylalkohol), wobei nur der Schmutz ungelöst zurückblieb; diese Lösungen wurden dann mit Aceton versetzt, wobei die Seifen ausfielen und nur Wollfett in Lösung blieb. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Wollfett dann in reiner Form erhalten und konnte entweder so oder mit Wasser zu Lanolin vermischt, weiter verarbeitet werden. Voraussetzung für das ganze Verfahren ist, daß die Erdalkali- oder Schwermetallseifen in Aceton unlöslich seien; dies trifft nach Herbig[2]) jedoch nur dann vollkommen zu, wenn die Seifen vollkommen wasserfrei sind, da die wasserhaltigen Seifen von der Wollfettlösung ziemlich reichlich gelöst werden.

---

1) D. R. P. Nr. 38444 v. 17. Nov. 1885. — 2) Herbig, Dinglers Polyt. Journ. 1895, **297**; 1896, **301**.

In einem zweiten Zusatzpatent[1]) wird dann empfohlen, käufliches, saures Rohwollfett mit Ammoniak und Wasser zu emulgieren und die Ammoniakseifen und Wollfett enthaltende Emulsion mit starkem Alkohol zu versetzen. Hierbei fällt das in kaltem Methyl- oder Äthylalkohol unlösliche Wollfett in käsig-krümeligen Massen aus, die von der alkoholischen Ammoniakseifenlösung getrennt, geschmolzen und durch Kneten mit Wasser in Lanolin übergeführt werden.

Im dritten Zusatzpatent[2]) werden dann als Mittel zur Herstellung der künstlichen Wollfettemulsionen außer fixen und flüchtigen, ätzenden oder kohlensauren Alkalien

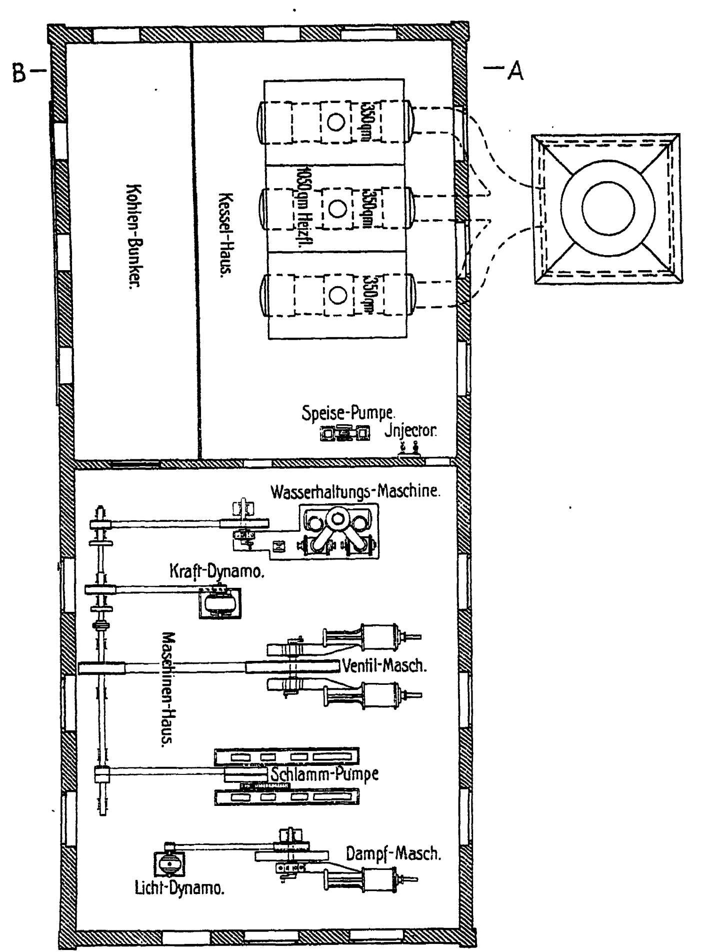


Abb. 138. Anlage für Fettschlammextraktion. Maschinenanlage. (Grundriß.)

noch Aminbasen, Alkalibicarbonate, -silikate oder -borate, ferner pflanzliche Emulsionsstoffe wie Saponine, saponinhaltige Drogen oder tierische Emulsionsstoffe wie Pankreatin aufgezählt.

Chatelan und Spieß[3]) verrühren das geschmolzene, rohe Wollfett mit 5—7 % gelöschtem Kalk und soviel Bleicherde, daß ein trockenes Pulver entsteht; dieses extrahieren sie kalt mit Benzin, wobei nur neutrales, reines

1) D. R. P. Nr. 43616 v. 17. Nov. 1885. — 2) D. R. P. Nr. 43617 v. 17. Nov. 1885. — 3) Chaletan u. Spieß, D. R. P. Nr. 194871 v. 30. März 1904.

Wollfett in die Lösung geht, während die Kalkseifen an der Bleicherde adhärieren.

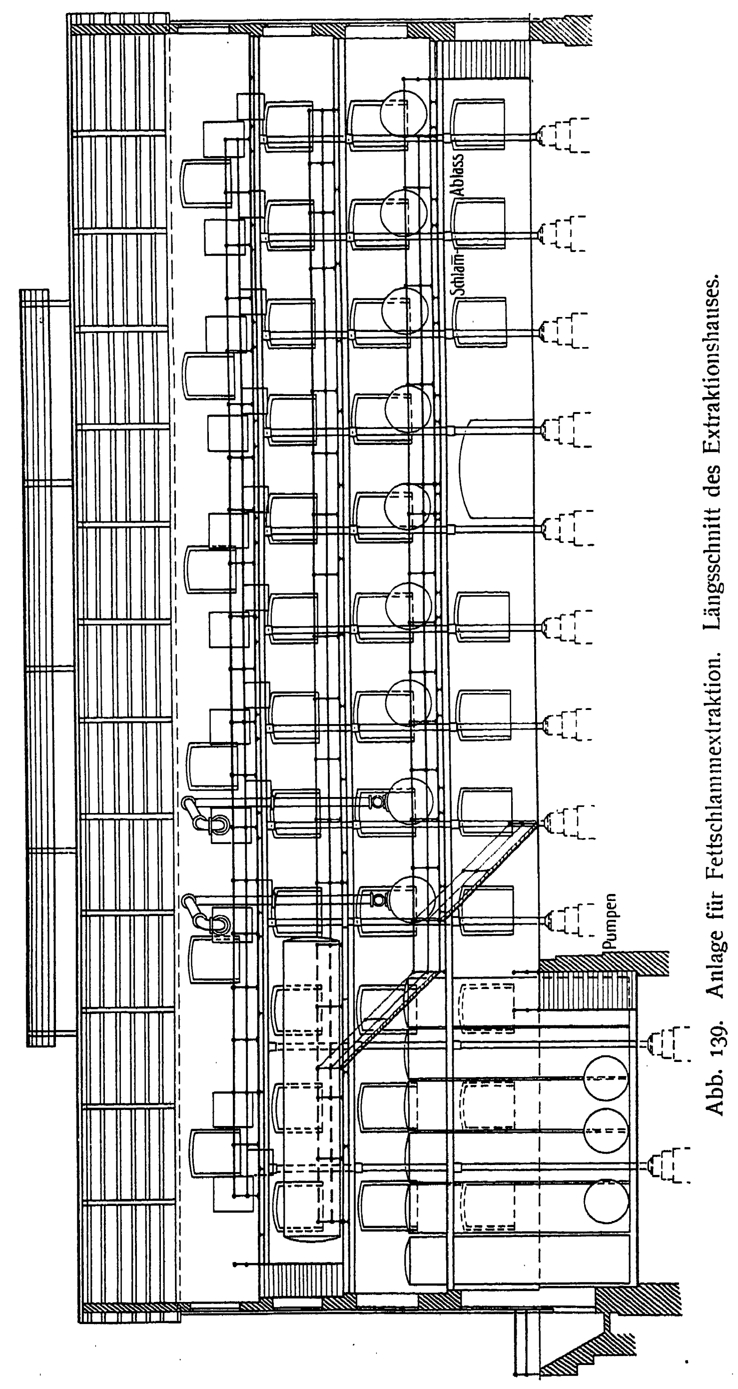


Abb. 139. Anlage für Fettschlammextraktion. Längsschnitt des Extraktionshauses.

Verfahren der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei.

In der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei[1]) wird der durch das Säureverfahren erhaltene Fettschlamm mit Alkali oder Alkalicarbonat neutralisiert und dann mit einem fettlösenden Mittel extrahiert. Die dabei erzielten Fettlösungen enthalten noch, besonders wenn der Fettschlamm in feuchtem Zustande extrahiert wurde, Wasser und Seifen und werden deshalb mit Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Natriumsulfat oder irgendeinem anderen, wasserentziehenden Salz behandelt, wodurch die Wollfettlösung gleichzeitig von Wasser und Seifen befreit wird.

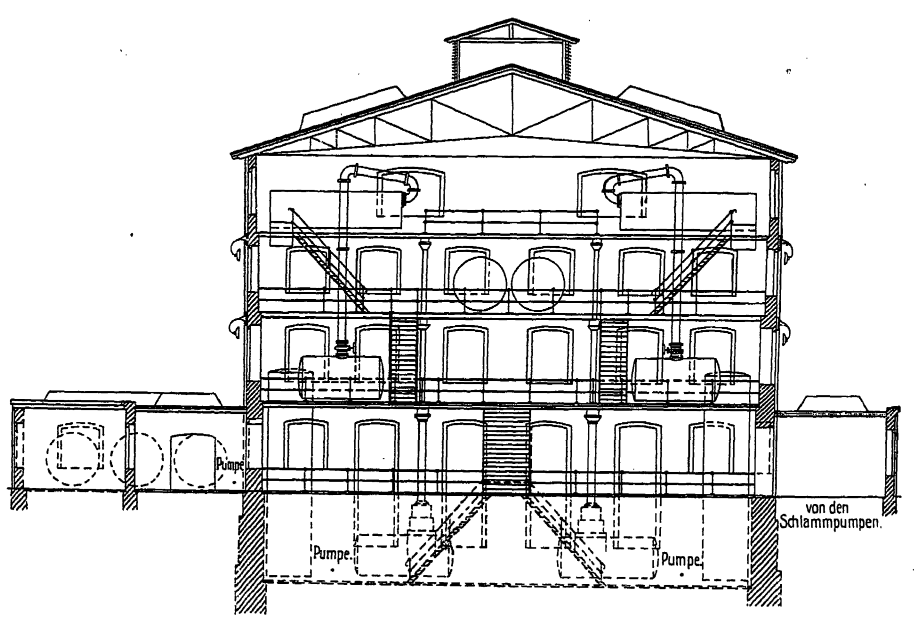


Abb. 140. Anlage für Fettschlammextraktion. Querschnitt des Extraktionshauses.

Da solches Wollfett dunkel- bis schwarzbraun ist und gewöhnlich einen sehr unangenehmen Geruch besitzt, pflegt man es oft zu bleichen. Hierzu wird gewöhnlich ein Chromsäuregemisch genommen (vgl. ds. Hdb. Bd. I, S. 806), wodurch nach Herbig[2]) indessen die dunkle Farbe des Wollschweißfettes nur wenig aufgebessert wird, da diese weniger von Farbstoffen als von Schmutzteilen herrührt, die von den Fettsäuren hartnäckig festgehalten werden. Verf. ist aus eigener Erfahrung derselben Ansicht.

Verfahren von Kleemann.

Deshalb geht auch eine Reihe Verfahren von W. Kleemann gerade auf die Entfernung dieser Schmutzbestandteile aus.

---

1) Norddeutsche Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei, u. C. Feuerlein, D. R. P. Nr. 48803 v. 11. Dez. 1888; vgl. die späteren Patente von E. Maertens, D. R. P. Nr. 141595 v. 15. Juni 1900 u. Nr. 142155 v. 26. Juli 1902. — 2) Herbig, Verwertung usw., S. 21.

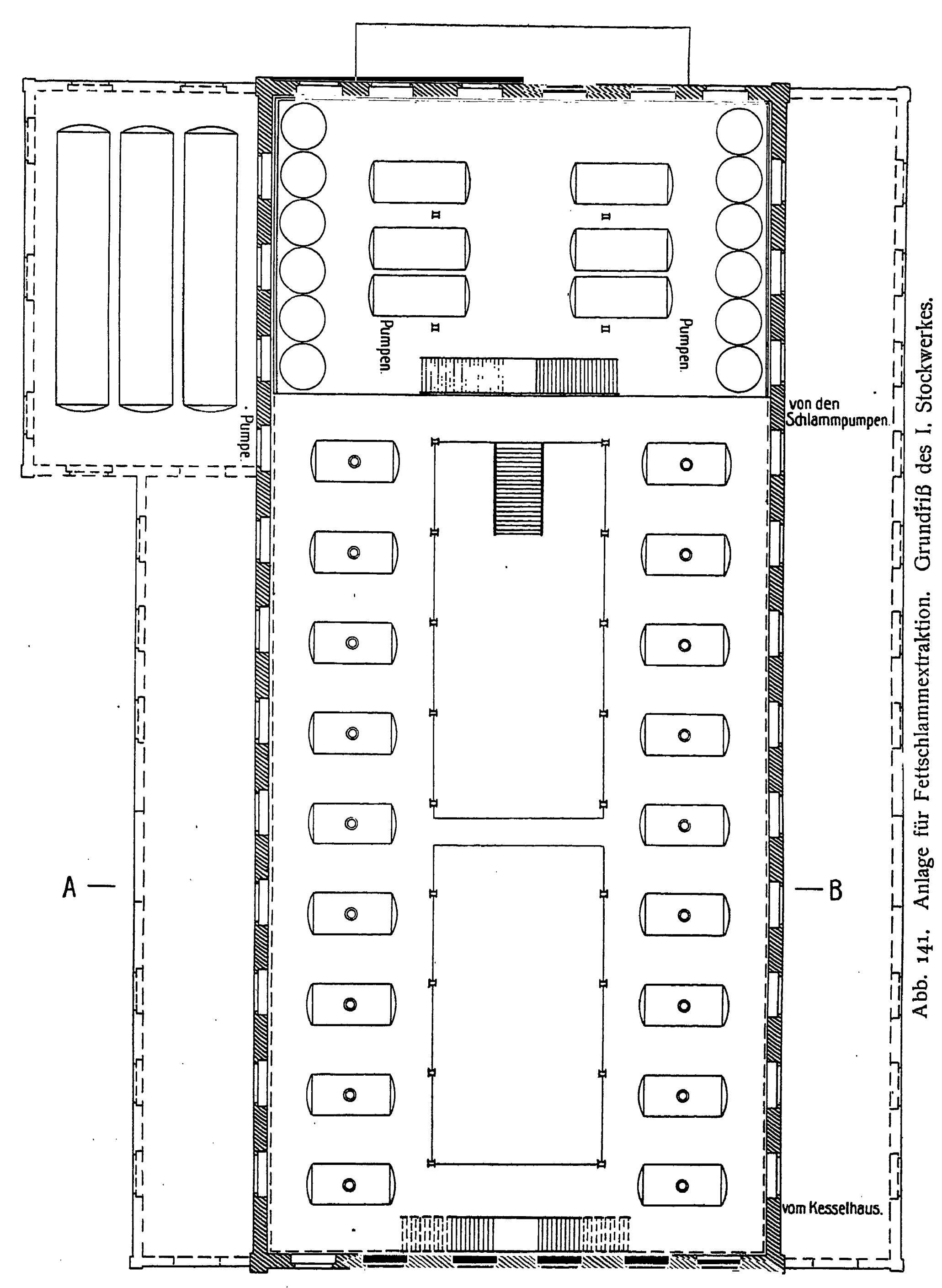


Abb. 141. Anlage für Fettschlammextraktion. Grundriß des I. Stockwerkes.

Zuerst wird[1]) das rohe Wollfett mit wässerigen Alkalien verseift und mit Benzin

1) Kleemann, D. R. P. Nr. 74646 v. 30. Okt. 1892.

gut emulgiert. Durch Zugabe von 2—3 % Schwefelsäure vom Gewicht des Wollfetts bei gutem Rühren werden die Seifen zersetzt und die Emulsion zerlegt. Nach

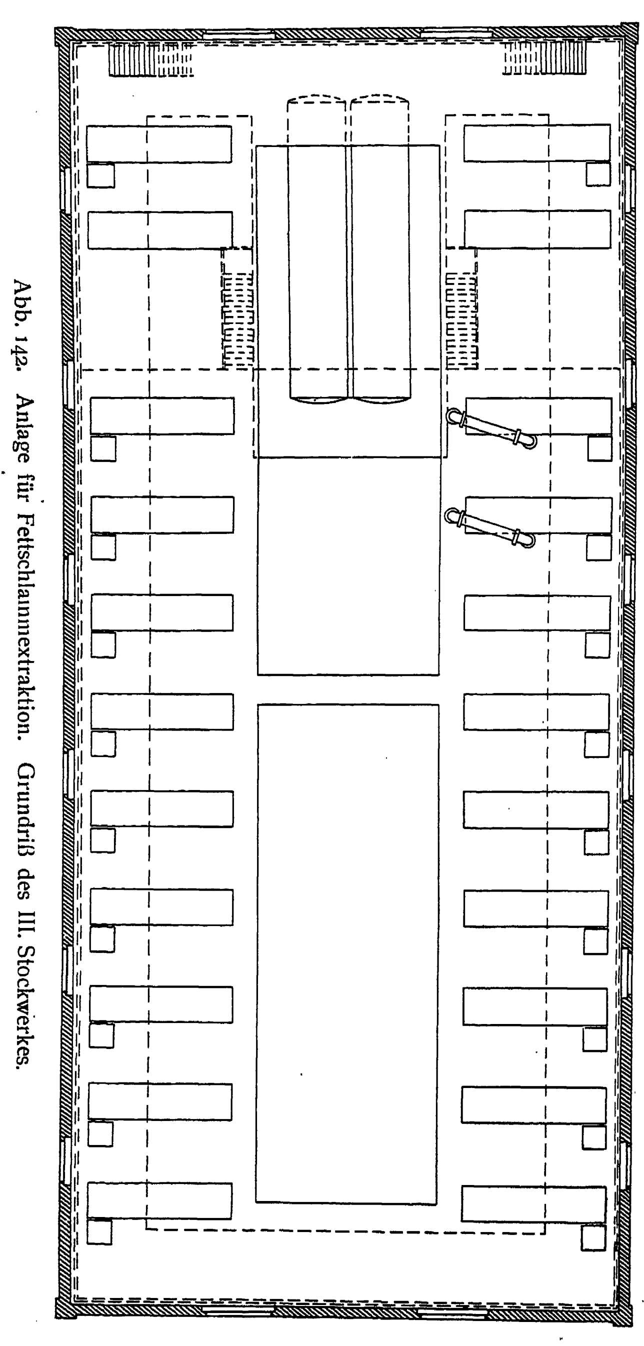


Abb. 142. Anlage für Fettschlammextraktion. Grundriß des III. Stockwerkes.

Verlauf einiger Minuten scheidet sich oben die klare Lösung von Wollfett in Benzin ab, während der Schmutz sich zu Boden setzt. Man kann auch die Verseifung unter-

lassen, aber dann bleibt ein äußerst fein verteilter Körper sehr lange in der Benzinlösung schweben. Durch Verdunsten des Benzins erhält man eine braune Handelsware.

Um helle Ware zu erzielen, müssen die Zersetzungsprodukte der Eiweißkörper, die die braune Färbung bedingen, entfernt werden. Zu dem Zweck behandelt Kleemann[1]) die wie oben erhaltene Benzinlösung mit Gerbsäure, Ortho-, Pyro- oder Metaphosphorsäure, Essigsäure oder Bleiacetat unter gleichzeitigem oder nachfolgendem Zusatz von Alkohol. Alkohol allein fällt die färbenden Substanzen ebensowenig wie andere Reagenzien; erst durch das Zusammenwirken von Alkohol und Eiweißfällungsmitteln wird eine entfärbte Benzinlösung erzielt, die ein hellgelbes Wollfett liefert. In einem späteren Patent[2]) jedoch gibt Kleemann an, daß bei der Verwendung von sirupöser Phosphorsäure der Alkoholzusatz durch entsprechend längeres Erhitzen ersetzt werden kann. Bedingung für ein gutes Gelingen des Bleichprozesses ist, daß das Wollfett vor dem Lösen in Benzin keine höhere Erwärmung erlitten hat, da die dabei entstehenden, dunkelgefärbten Produkte nicht auf diesem Wege zu entfernen sind.

Außer diesen Verunreinigungen enthält das Wollfett auch größere oder geringere Mengen harzartiger Körper, in Benzin, Äther, Schwefelkohlenstoff Chloroform, Aceton und starkem Alkohol so gut wie unlösliche, in Wasser oder Wollfett lösliche Extraktionsstoffe, die aus den Wollwaschwässern beim Ansäuern in das Wollfett übergehen. Zu ihrer Entfernung wird nach einem der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei[3]) geschützten Verfahren, das dem vorhergehenden sehr ähnlich ist, der nach dem Säureverfahren abgeschiedene Fettschlamm verseift und dann unter Erwärmen mit der drei- bis fünffachen Menge Benzin innig emulgiert. Dann wird der zehnte Teil vom Gewicht des verwendeten Benzins Alkohol von 95 % zugesetzt, wobei sich die Emulsion scheidet. Die untere Schicht besteht aus einem alkoholhaltigen Brei von den Extraktivstoffen und enthält noch etwas Wollfett eingeschlossen, weshalb man nach Ablassen der klaren Benzinlösung den Bodensatz so oft wieder behandelt, bis die Benzinschicht kein Wollfett mehr aufnimmt.

J. Roos[4]) macht sich nicht so viel Mühe mit der Reindarstellung des Wollfetts, denn nach seinem Verfahren werden 100 Teile rohes Wollfett einfach mit 100 Teilen siedenden Wassers zusammengerührt, mit einer Lösung von 4 Teilen Kristallsoda oder einem anderen, nur die freien Fettsäuren neutralisierenden Mittel in 20 Teilen Wasser versetzt, bei einer oberhalb des Schmelzpunktes des Wollfetts liegenden Temperatur gut gerührt, dann aufgekocht und mit 400 Teilen Wasser unter Umrühren versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das hellfarbige Fett ab, während darunter die teils gelöste, teils emulgierte Seife sich absetzt. Aus der Seife erhält man durch Versetzen mit Säure ein gelblichweißes bis ganz weißes Fettprodukt, während der etwa 10 % der angewendeten Rohmaterialien betragende Rückstand zur Wachsfabrikation Verwendung finden kann.

Diesem Verfahren ist das von Rob. Hutchison[5]) sehr ähnlich. Danach wird ebenfalls das rohe Wollfett mit Soda verseift, aber die Sodalösung erfährt einen Zusatz von Harz, wodurch die entstehende Seifenlösung weniger von dem reinen Cholesterinfett zurückbehalten soll, als beim Verfahren von Roos; die Ausbeute an Lanichol, wie Hutchison sein reines Wollfett nennt, wird also größer. Auf 9 Gewichtsteile des rohen Wollfetts wird eine Lösung von einem Gewichtsteil Harz und zwei Teilen Soda in Wasser genommen; die fertige Seife wird dann ausgesalzen und das Ganze gekocht, bis klare Abscheidung erfolgt. Nach einigen Stunden Ruhe wird die Unterlauge abgezogen und das Fettseifengemisch wiederholt mit frischem Salzwasser gewaschen. Zur Entfernung der Seifen wird das Wollfett dann mit reinem Wasser ausgewaschen.

---

1) Kleemann, D. R. P. Nr. 76381 v. 26. Mai 1893. — 2) Kleemann, D. R. P. Nr. 86707 v. 11. Aug. 1895. — 3) Nordd. Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei, D. R. P. Nr. 52978 v. 13. April 1889. — 4) J. Roos, D. R. P. Nr. 56868 v. 5. Aug 1890. — 5) R. Hutchison, D. R. P. Nr. 77831 v. 7. Jan. 1897.

Rationeller ist dann das Verfahren von W. Busse[1]), das an das der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei anklingt, zur Vermeidung von Emulsionen jedoch nicht Benzin, sondern Essigester zur Extraktion benutzt. Das freie Fettsäure enthaltende Rohfett wird erst mit einer gerade ausreichenden Menge konzentrierter Ätzalkali- oder Alkalicarbonatlösung neutralisiert und dann das Gemisch mit der gleichen Menge Wasser und der doppelten Menge Essigester bei 60° energisch durchgearbeitet. In der Ruhe trennt sich dann die Fettlösung von der Seifenlauge; die Essigesterschicht wird abgehoben und zur Entfernung von noch anhaftender Seife zweimal mit verdünnter Alkalicarbonatlösung bei 60° und zum Schluß viermal mit 60° warmem Wasser gewaschen. Nach Abdestillation des Essigesters hinterbleibt das neutrale Wollfett in reiner Form.

Carleton Ellis[2]) hat sich in Amerika ein Verfahren schützen lassen, wodurch das Rohfett teils konsistenter, teils auch im Geruch verbessert werden soll. Das Verfahren besteht darin, daß man das Rohfett nach dem bekannten Verfahren zur Härtung von Fetten in geschmolzenem Zustande mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren behandelt. Ähnlich ist wohl das Verfahren zur Geruchlosmachung von Fetten usw., das von den Vereinigten Chemischen Werken A.-G. und Karl Lüdecke[3]) zum deutschen Patent angemeldet worden ist.

5. Reinigung unter Zerlegung des Wollfetts.

Schon Chevreul[4]) hatte das Wollfett in einen bei etwa 15° schmelzenden, weicheren und einen bei 60° schmelzenden, wachsartigen Anteil zerlegt; seine Beobachtungen blieben jedoch lange Zeit ohne technischen Wert. Zuerst scheint man in Amerika diese Trennung im großen durchgeführt zu haben, wenigstens schildert Borchers[5]) im Jahre 1890 eine solche Trennungsmethode und gibt an, daß sie in Amerika schon seit vielen Jahren benutzt werde. Dieses Verfahren, das die größte Ähnlichkeit mit dem fünf Jahre später von Wingfield patentierten (s. S. 694) besitzt, besteht darin, daß das durch Petroleum extrahierte oder, falls in anderer Weise gewonnene, mit 10—20 % Petroleum vermischte Wollfett unter tüchtigem Mischen abgekühlt wird, im ersteren Falle mindestens auf —7° bis +4°, im letzteren jedenfalls unter 15°. Dabei scheidet sich das Wollwachs aus und wird durch Filtration und vorsichtiges Pressen abgetrennt. Aus dem Filtrat wird das Petroleum abdestilliert, wobei ein leicht verseifbares Wollöl zurückbleibt. Dieses Wollfett soll sich besonders gut zum Wolleinfetten, als Spicköl (Wollschmälze) eignen. Hier sei jedoch nochmals auf die Ausführungen von Herbig[6]) zu dieser Sache verwiesen.

In Deutschland hatte jedoch schon 1886 v. Rad[7]) ein Verfahren zur Zerlegung des Wollfetts patentiert bekommen. Dieses geht von dem nach der basischen Methode erhaltenen Sinter, dem Gemenge von Schmutz alkalischen Erdseifen und Wollfett aus, indem der Sinter einer systematischen Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln in bestimmter Reihenfolge unterworfen wird, zuerst mit hochprozentigem Alkohol, dann mit Benzin, Schwefelkohlenstoff und Benzol, endlich mit Äther und zum Schluß mit Chloroform. Die hierbei resultierenden Lanesine stellen eine ganze Härteskala von neutralen Wollfetten dar, das weichste Produkt von Schweineschmalzkonsistenz

1) W. Busse, D. R. P. Nr. 79131 v. 6. Sept. 1893. — 2) Carleton Ellis, U. S. A. Pat. Nr. 1086357 v. 10. Febr. 1914. — 3) Verein. Chem. Werke A.-G. u. Karl Lüdecke, D.R.P. Anm. 23a, 3. V. Nr. 14072 v. 21. Jan. 1918. — 4) Chevreul, Compt. rend. **14**, 783. — 5) Borchers, Ztschr. f. ang. Chem. 1890, **3**, 98. — 6) Herbig, Die Verwertung usw., S. 44. — 7) v. Rad, D. R. P. Nr. 42173 v. 23. Okt. 1886.

wird durch Alkoholextraktion erhalten, das härteste von Wachskonsistenz aus dem Chloroformextrakt[1]).

Zerlegung durch systematisches Schlämmen.

Schon bei der Schilderung der Gewinnung des rohen Wollfetts in der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei[2]) wurde erwähnt, daß der dabei erhaltene Sinter zur Reinigung geschlämmt wurde. Hierzu wird der Sinter in große eiserne Behälter von 3 m Durchmesser und noch beträchtlicherer Höhe übergeführt. Das Zuströmen der zum Schlämmen dienenden Flüssigkeit erfolgt am Boden des Behälters durch ein über den ganzen Querschnitt des letzteren verbreitetes, feines Rohrnetz, damit die Strömung an allen Punkten die gleiche Richtung und Geschwindigkeit habe. Diese wird so geregelt, daß ihre Geschwindigkeit in der Minute nur einen Bruchteil eines Millimeters beträgt. Eine Erleichterung dieses schwierigen und zeitraubenden Schlämmverfahrens wird erreicht, wenn nicht reines Wasser, sondern geklärtes Wollwaschwasser oder noch besser Lösungen benutzt werden, die durch Zusatz von Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumchlorid oder Magnesiumsulfat auf das spez. Gew. 1,03 gebracht worden sind. Hierbei werden allmählich alle spezifisch leichteren, also niedriger schmelzenden Anteile des Wollfetts rein und frei von Seifen weggeschwemmt, während im Bodensatz der Schmutz, die Seifen und höher schmelzendes Wollfett zurückbleiben. Das höher schmelzende Wollfett wird in üblicher Weise mittels Extraktion des Schlammes gewonnen, während die Schlämmflüssigkeit zur Gewinnung des bei etwa 4° schmelzenden Weichfettes in einem nach dem Gegenstromprinzip gebauten Apparate mit Benzin oder Äther behandelt wird. Am oberen Ende des Apparats fließt eine reine, gesättigte Lösung von dem Weichfett ab, während die völlig entfettete Schlämmflüssigkeit den Apparat unten verläßt.

B. Jaffé u. Darmstädter[3]) zerlegten das Wollfett nach einem Verfahren, das dem oben geschilderten, in Amerika benutzten völlig ähnlich ist; nur benutzten sie statt Petroleumdestillaten Fuselöl zum Verflüssigen des Wollfetts. Dabei soll man es in der Hand haben, die Konsistenz des Weichfetts nach Belieben zu regulieren. Das Weichfett wird nach Abdestillieren des Fuselöls auf Lanolin verarbeitet.

E. Maertens[4]) zerlegt das reine neutrale, nach seinem Extraktionsverfahren (s. S. 695) gewonnene Wollfett durch systematische Behandlung mit Aceton und Alkohol in der Kälte, später unter Erwärmen. Der dabei durch Auslaugung mit Aceton bei etwa 0°, Abdestillieren und Behandlung des Extraktes mit kaltem Alkohol verbleibende Rückstand ist eine rötlichgelbe bis braune durchsichtige bis durchscheinende, halbflüssige Substanz ohne Geruch, die das spez. Gew. 0,96—0,967 hat und bei 10° bis bis 26,7° schmilzt. Er soll ein ausgezeichnetes Wollfettungsmittel darstellen.

Ein ähnliches Verfahren hat sich Halvor Breda[5]) in jüngster Zeit patentieren lassen. Danach wird das Rohfett bei gewöhnlicher Temperatur mit Aceton behandelt, wobei die härteren Bestandteile zurückbleiben. Die Lösung wird dann abgezogen und fraktioniert mit Wasser gefällt, wobei zunächst die öligen Bestandteile (Wolloleïn) zusammen mit den riechenden und färbenden Prinzipien des Wollfetts ausfallen. Bei

---

1) In einem Zusatzpatent, D. R. P. Nr. 44507 vom 12. Juli 1887 gibt v. Rad eine Darstellungsmethode für ein Gemenge von neutralem Wollfett und Äthyloleat an. — 2) Vulpius, Pharm. Centrh. 1893; Nordd. Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei, D. R. P. Nr. 69598 v. 16. Aug. 1892; Ztschr. f. ang. Chem. 1893, **6**, 469; Wagners Jahresb. 1894, S. 1075; ich zitiere auch Herbig, Die Verwertung usw., S. 31. — 3) B. Jaffé u. Darmstädter, D. R. P. Nr. 76613 v. 23. Juni 1892. — 4) E. Maertens, D. R. P. Nr. 110634 v. 14. Mai 1895; Chem.-Ztg. 1900, **24**, 354; ausführlicher Allgem. österr. Chem.- u. Techn.-Ztg. 1900, **16**, 9. — 5) H. Breda, D. R. P. Nr. 144368 v. 15. Juni 1902; Chem.-Ztg. 1903, **27**, 1040.

weiterem Wasserzusatz oder durch Abdestillieren der Mutterlauge werden wieder festere Anteile erhalten, die jedoch gewöhnlich von den ersten, unlöslichen Anteilen in der Konsistenz etwas verschieden sind. Die Produkte werden durch Abblasen vom anhaftenden Aceton befreit, wobei noch häufig eine bleichende Wirkung erzielt wird.

Zerlegen durch fraktioniertes Warmpressen.

Während die vorhergehenden Verfahren mit Lösungsmitteln arbeiten, wollen Ekenberg und Montén[1]) die Methoden der Stearinfabrikation auf das Wollfett übertragen, und das Wollfett bei verschiedenen Temperaturen ohne Zusätze abpressen.

Das geschmolzene Wollfett wird auf 35° abgekühlt, zu dünnen Kuchen geformt und bei 30°—35° entweder gepreßt oder zentrifugiert; dabei fließt der schmelzflüssige Teil (Cholaïn) ab. Die Temperatur wird dann auf 40°—45° erhöht und wieder das Flüssige (Cholepalmin) abgeschieden. Schließlich wird erwärmt, bis der Rest schmilzt und auch dieser von Seifen, Schmutz usw. abgetrennt (Cholecerin). Das Cholaïn schmilzt etwa bei 25°—29° und soll als konsistentes Maschinenfett benutzt werden; das bei 37°—38° schmelzende Cholepalmin soll sich zur Kerzenfabrikation eignen, während das wachsähnliche, hellgelbgrüne bis weiße Cholecerin (Schmp. 49° bis 55°) als Wachssurrogat Verwendung finden soll.

Darstellung der Lanigene.

Lifschütz, der sich, wie schon im analytischen Teil erwähnt, um die Untersuchung des Wollfetts sehr große Verdienste erworben hat, hat gefunden, daß die für die pharmazeutische Verwendung des Wollfetts so äußerst wichtige Fähigkeit, große Mengen Wasser zu binden, ohne daß die Salbenkonsistenz verloren geht, hauptsächlich an gewisse Anteile gebunden ist. Er hat dann ein Verfahren[2]) ausgearbeitet, wodurch diese Lanigene, wie er sie nennt, leicht technisch isoliert werden können. Dieses Verfahren gründet sich auf die Beobachtung, daß die Lanigene aus Lösungen durch Knochenkohle absorbiert werden.

Man läßt eine Lösung von Wollfett in Benzin, Benzol oder ähnlich wirkenden Lösungsmitteln einige Stunden über Knochenkohle stehen, zieht dann die Lösung ab und gewinnt durch deren Abdestillieren die nicht absorbierten Anteile des Wollfetts wieder. Um die Lanigene zu gewinnen, wird die Kohle nach dem Abblasen des Benzins mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert. Hierzu wird Äther oder Alkohol vorgeschlagen. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein fettartiges, sehr zähes und klebriges Produkt von so starker Wasseraufnahmefähigkeit, daß schon ein Zusatz von 2 Teilen dieser Lanigene genügt, um 98 Teilen Paraffinsalbe eine hohe Wasseraufnahmefähigkeit zu verleihen.

Später erweiterte Lifschütz das Patent[3]) dahin, daß man statt Äther oder Alkohol zur Extraktion der Lanigene aus der Kohle hierzu Lösungen von Wollfett oder anderen Fetten oder Ölen in einem flüchtigen Lösungsmittel wie Benzin, Benzol und dergleichen verwenden kann. Man kann also durch dieses Verfahren einem wenig oder gar nicht wasseraufnehmenden Wollfett, Talg, Schmalz, Olivenöl usw. die Lanigene einverleiben, ohne daß sie vorher erst aus der Kohle isoliert werden müssen.

Zu Lifschützs Patenten wurden dann von der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei zwei Ergänzungspatente genommen. Nach dem ersten[4]) kann man zu der im D.-R. P. Nr. 185987 beschriebenen Extraktion der Lanigene aus der Kohle anstatt Lösungen von Wollfett oder anderen Fetten auch Lösungen von wollfetthaltigen Produkten benutzen und nach dem zweiten[5]) braucht man zu der

---

1) Ekenberg u. Montén, D.R.P. Nr. 81552 vom 9. Sept. 1893. — 2) Lifschütz, D. R. P. Nr. 163254 v. 15. Okt. 1903. — 3) Lifschütz, D. R. P. Nr. 185987 v. 21. Jan. 1904; vgl. D. R. P. Nr. 167849 v. 31. Jan. 1902 u. D. R. P. Nr. 225644 v. 8. Okt. 1908. — 4) Norddeutsche Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei, D. R. P. Nr. 190959 v. 18. Febr. 1905. — 5) Dieselbe, D. R. P. Nr. 178804 v. 23. Jan. 1906.

Isolierung der Lanigene nach D. R. P. Nr. 163254 nicht die dort verlangten teuren Lösungsmittel allein zu benutzen, es genügt hierfür z. B. Benzin mit nur 5—10 % Spiritus von 95 % vollständig, um die Lanigene so quantitativ zu extrahieren, daß selbst absoluter Alkohol nachher nichts ausziehen kann.

Schließlich soll sich das Verfahren nach einem dritten Ergänzungspatente von Lifschütz[1]) auf alle Produkte, die wasserabsorbierende Bestandteile des Wollfetts enthalten, mit gleichem Erfolg wie auf das Wollfett selbst anwenden lassen. Als solche Produkte werden beispielsweise die Fraktion 2c der Wollfettalkohole (s. S. 667) und die Wollfettsäuren genannt.

Bei dem vorstehend geschilderten Verfahren ist das Wollfett nur mechanisch zerlegt worden, bei den jetzt folgenden tritt dagegen stets eine mehr oder minder tiefgreifende, chemische Spaltung oder eine Verseifung mit oder ohne Oxydation des Wollfetts ein.

Zerlegen durch Verseifung mit Alkali.

Die Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei[2]) verseift das Wollfett durch Kochen mit alkoholischem Kali oder mit wässeriger Lauge unter Druck vollständig; die Einzelbestandteile werden dann durch fraktionierte Lösung gewonnen.

Carl Schmidt[3]) verseift mit alkoholischem Ammoniak unter Druck und gewinnt durch Abkühlung ein Gemenge von Fettalkoholen (Lanoglyzerin) und fettsaurem Ammon, das von der Mutterlauge getrennt und noch weiter durch Aceton gereinigt wird. Das nach Nachbehandlung mit alkoholischem Kali reine Lanoglyzerin bildet eine neutrale, gelbe, wachsartige Masse, die mit heißem Wasser emulgiert und bis zum Erkalten gerührt, noch das gleiche Gewicht Wasser aufnimmt, wobei ein schwach gelb gefärbtes Produkt von talgartiger Konsistenz erhalten wird[4]).

Um an dem teuren, leicht flüchtigen Aceton zu sparen, hat Schmidt[5]) später für die Verarbeitung von destilliertem Wollfett das Verfahren etwas abgeändert, indem er das Wollfett oder beliebige Fraktionen desselben mit alkoholischem Alkali oder alkoholischem Ammoniak behandelt. Hierbei geht der größte Teil der Fettsäuren in Lösung, während sich an der Oberfläche ein flüssiges Gemisch von Wachsalkoholen mit etwas Unverseiftem abscheidet. Die alkoholische Lösung wird abgezogen und nach Abdestillieren entweder direkt oder nach Isolierung der Fettsäuren für sich oder zusammen mit anderen Fetten auf Seife verarbeitet. Das Unverseifte wird jetzt mit konzentrierten, alkoholischen Alkalien bis zur völligen Verseifung gekocht, durch Destillation von Alkohol befreit, in Äther, Benzin oder dergleichen gelöst und von den Seifen durch Auswaschen mit Wasser befreit. Oder man wäscht in der Wärme das seifenhaltige Öl nach dem Abdestillieren des Alkohols gründlich in Chlorcalciumlösung und heißem Wasser und entfernt schließlich nach dem Trocknen die etwa noch suspendierte Erdalkaliseife auf mechanischem Wege durch Filtrieren oder Zentrifugieren.

---

1) Lifschütz, D. R. P. Nr. 171178 v. 18. Febr. 1905. — 2) Nordd. Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei, D. R. P. Nr. 55110 v. 3. Dez. 1895. — 3) Schmidt, D. R. P. Nr. 99502 v. 29. Juli 1896. — 4) Herbig, Dinglers Polyt. Journ. 1894, hatte schon früher in genau derselben Weise die Wollfettalkohole isoliert, nur verwandte er statt alkoholischem Ammoniak gleich von Anfang an alkoholisches Kali zum Verseifen. — 5) Schmidt, D. R. P. Nr. 107732 v. 26. Febr. 1897.

Verseifung durch gespannten Dampf.

In neuester Zeit hat Otto Manning[1]) ein einfaches Verfahren zur Verseifung von Fetten, auch von Wollfett sich patentieren lassen. Er verwandelt das geschmolzene Wollfett durch Aufprallenlassen auf eine Prellwand in einen staubartigen Regen. Gegen die andere Seite der Prellwand strömt gespannter Dampf, der am Rande der Prellwand hervordringt und in dem staubartig verteilten Wachs emporsteigt. Durch Einwirkung des gespannten Dampfes ollen dann die Ester verseift werden.

Gawalowski[2]) will ebenfalls das Wollfett mit gespanntem Dampf verseifen und hat dazu ein besonderes Autoklav konstruiert. Die dabei resultierenden, flüssigen Fettsäuren sollen auf Seife verarbeitet werden, während das Gemisch aus festen Fettsäuren und Alkoholen als Kerzenmaterial Verwendung finden sollte.

Zerlegen durch Fermente.

Anschließend hieran soll erwähnt werden, daß Braun und Behrendt[3]) die fermentative Fettspaltung (s. ds. Hdb. Bd. III, S. 44) auch beim Wollfett versuchten, jedoch ohne praktisch verwertbare Resultate zu erzielen.

6. Verarbeitung durch Destillation.

Zerlegung durch einfache Destillation.

L. Krause und Dr. J. Mayer in Wittenberg[4]) zerlegen das Wollfett durch Destillation, wobei sie davon ausgehen, daß die Fettsäuren früher als die Cholesterine überdestillieren. Es destilliert zunächst ein hellgelbes Öl, das zum größten Teil aus freien Fettsäuren besteht und in der Kälte körnig erstarrt. Fängt das Destillat an dunkelbraun überzugehen, daß also etwa die Hälfte überdestilliert ist, so wird das folgende, hauptsächlich aus Cholesterinen bestehende Destillat gesondert aufgefangen. Das helle aus Fettsäuren bestehende Lanoleïn soll nach Umschmelzen auf Seifen verarbeitet werden. Das braunschwarze, zweite Destillat, das Rohcholesterin, soll hauptsächlich aus Cholesterinen bestehen, jedenfalls eine irrtümliche Annahme, da bei der Destillation die Ester doch in Säuren und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen. Offenbar um diesem Mangel abzuhelfen, hat Dr. J. Mayer[5]) in Nürnberg ein Verfahren angegeben, wonach zur Erhöhung des Dampfdruckes und somit zur Verhütung von Zersetzungen das Wollfett vor der Destillation mit $^1/_5$ Gewichtsteil Mineralöl von 300°—400° Siedetemperatur vermischt wird. Weiter wird die Destillation nur so weit getrieben, bis dunkle Produkte anfangen überzudestillieren: man hat dann ein helles Lanoleïn im Destillat, während die „Rohcholesterine", die als Schmiermittel dienen sollen, als dunkelbraune, weiche Fettmasse in der Blase zurückbleiben.

Zerlegung durch Vakuumdestillation.

Übrigens hat Dr. J. Mayer[6]) (Frankfurt a. M.) auch in einer anderen Weise die glatte Spaltung der Wachsester bei der Destillation zu erreichen versucht, indem die

1) O. Manning, D. R. P. Nr. 160111 vom 29. Dez. 1903. — 2) Gawalowski, Allgem. Österr. Chem. u. Techn. Ztg. 1890, **8**, 685 im Beiblatt: Die Öl- u. Fettindustrie. — 3) Braun u. Behrendt, Ber. 1903, **36**, 1900, vgl. Vereinigte Chem. Werke, D. R. P. Anm. V. Nr. 8627, Kl. 23 v. 9. Juli 1909. — 4) L. Krause u. Dr. J. Mayer, D. R. P. Nr 73379 v. 15. Febr. 1893; Engl. Pat. Nr. 20639 v. 1. Nov. 1893. — 5) Dr. J. Mayer, D. R. P. Nr. 91082 v. 30. Jan. 1896; vgl. Roth u. Parrisius, D. R. P. Nr. 31687. — 6) Dr. J. Mayer, D. R. P. Nr. 74882 v. 26. Jan. 1893.

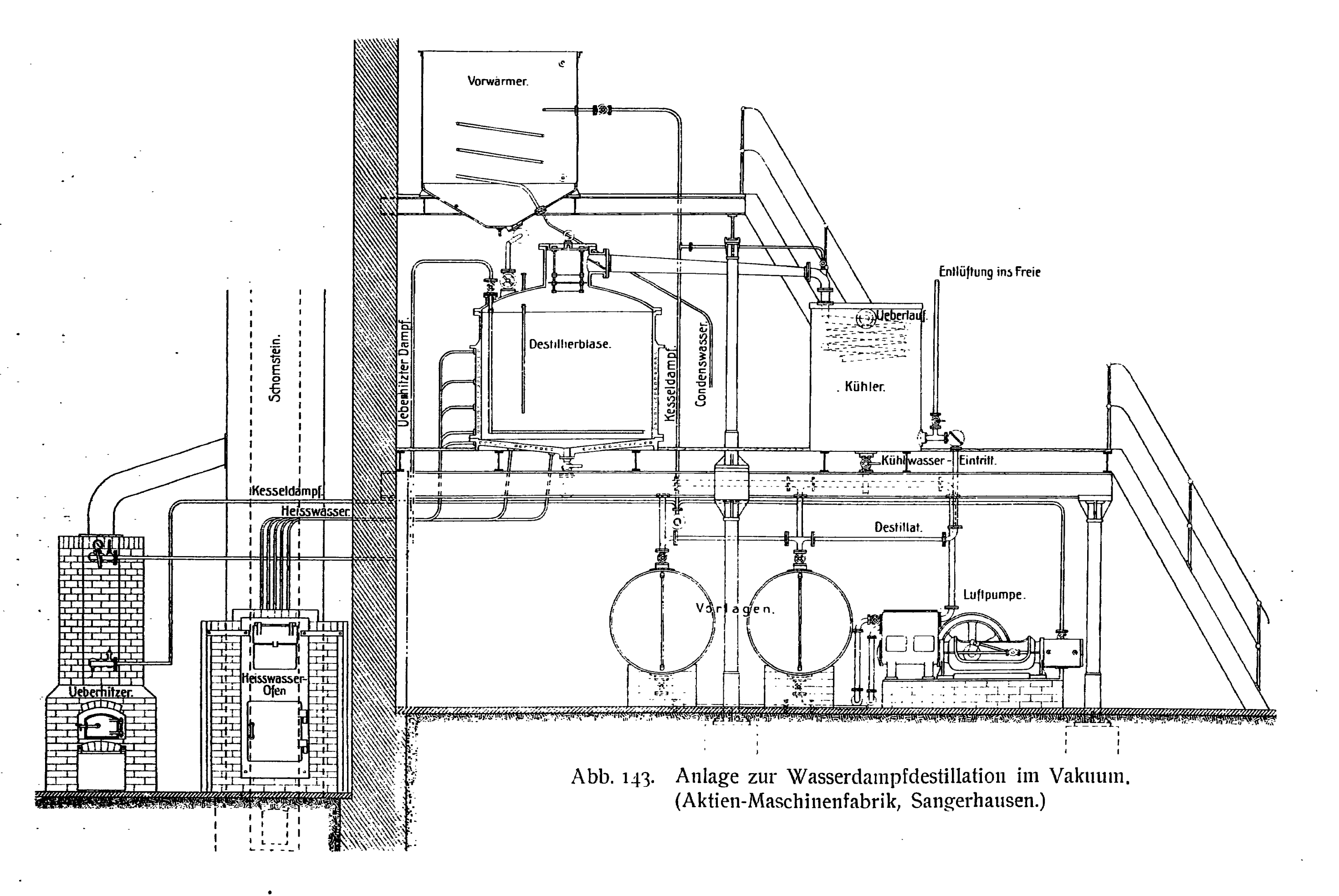


Abb. 143. Anlage zur Wasserdampfdestillation im Vakuum.
(Aktien-Maschinenfabrik, Sangerhausen.)

Destillation des möglichst wasserfreien Wollfetts im luftverdünnten Raum bei höchstens 100 mm Druck bis zu 360° stattfinden sollte; dabei sollten ebenfalls helle Fettsäuren und freie Cholesterine als hellgelbe Masse überdestillieren. Nach Herbigs[1]) Erfahrungen ist die Spaltung der Ester jedoch nur unvollkommen, so daß das Destillat neben freien Fettsäuren und freien Alkoholen noch unzersetzte Cholesterinester enthält. Weit besser erreicht man das Ziel, wenn man das Wollfett erst verseift und dann nach Zerlegen der Seifen mit Säure destilliert, wie wir gleich sehen werden.

Zerlegung durch Dampfdestillation.

C. Ellis[2]) verwendet zu der Destillation überhitzten Wasserdampf in einem besonders konstruierten Apparat.

Eine wichtige Verbesserung des Destillationsverfahrens besteht in der Verbindung der Vakuum- mit der Wasserdampfdestillation, wie sie in dem Verfahren von Fr. Sahlfeld[3]) vorliegt. Das Wollfett wird in der Retorte teils durch direktes Erhitzen der Retorte, teils durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf von 300° erwärmt. Im Helm der Retorte ist eine Dampfstrahldüse eingebaut, durch welche überhitzter Wasserdampf von 300° in Richtung nach dem Kondensationsapparat durchgeblasen wird. Dieser Dampfstrahl bewirkt teils eine Verminderung des Druckes in der Retorte, teils saugt er auch die aus dem Wollfett aufsteigenden Dämpfe rasch weg. Das Gemisch der Dämpfe von Wasser, Fettsäuren, Kohlenwasserstoffen und Cholesterinestern passiert noch eine liegende, zylindrische Retorte, in welcher die Spaltung vollendet wird und gelangt dann in den Rektifikator, einen Kolonnenapparat, in welchem eine vorläufige Trennung von Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen stattfindet.

Zerlegung durch Verseifung und Destillation.

Morgenstern[4]) verseift erst zur Gewinnung der Alkohole das Wollfett zum größten Teil mit Kalk unter Druck und unterwirft die Seife der Wasserdampfdestillation unter vermindertem Luftdruck.

Am rationellsten arbeitet man nach einem von Buisine[5]) angegebenen Verfahren, indem man das Rohwollfett mit Kalk unter 8 Atm. Druck verseift und dann die Alkohole und Cholesterine mit überhitztem Dampf abbläst. Die Kalkseifen werden mit Salzsäure zerlegt und die dabei gewonnenen Fettsäuren zur Seifenfabrikation benutzt. Mit den Alkoholen hat er offenbar nichts Rechtes anzufangen gewußt, weshalb in einem von Buisine, Violette und Vinchon[6]) genommenen Patent auch diese durch stärkeres Erhitzen mit Alkali in Säuren überführt werden sollen.

In England wird nach einer Mitteilung von Gill und Mason[7]) das durch Ansäuern abgeschiedene Rohfett (recovered grease oder dégras) hauptsächlich durch fraktionierte Destillation verarbeitet. Die erste Fraktion (first distilled grease) wird dann entweder nochmals destilliert oder direkt durch Pressen

---

1) Herbig, Die Verwertung usw., S. 41. — 2) C. Ellis u. Ellis-Forster Co., U. S. A. Pat. Nr. 896093 v. 18. Aug. 1908. Apparat siehe Chem.-Ztg. 1908, **32**, Rep. 512. — 3) Fr. Sahlfeld, D. R. P. Nr. 89603 v. 27. Febr. 1896. Das Destillieren im Vakuum mit überhitztem Wasserdampf hatte schon früher die offene Handelsgesellschaft C. Heckmann-Berlin, nach D. R. P. Nr. 58544 zur Destillation von reiner Stearinsäure aus rohen Fettsäuren benutzt. — 4) Morgenstern, U. S. A. Pat. Nr. 991874 vom 9. Mai 1911. — 5) Buisine, nach Herbig, Die Verwertung usw., S. 36. — 6) Buisine, Violette u. Vinchon, D. R. P. Nr. 32015 v. 25. Okt. 1894. — 7) Aug. H. Gill u. Steph. N. Mason, Journ. amer. chem. soc. 1904, **26**, 665.

in ein festes „Stearin" und ein flüssiges Oleïn (Wooloils) zerlegt. Die späteren Destillate enthalten neben Verseifbarem Fette und Fettsäuren, die Wachs- und Cholesterinalkohole des Wollfettes und daraus bei der Destillation entstandene Kohlenwasserstoffe.

Zerlegung durch Verseifung und Auswaschen.

Zur Gewinnung von einem wachsähnlichen Produkt läßt Lifschütz[1]) das Wollfett nach Verseifen oder Spalten so lange mit einem wasserlöslichen Lösungsmittel, besonders Spiritus oder Holzgeist bei gewöhnlicher Temperatur auswaschen, bis die zurückbleibenden, festen Bestandteile wachsähnliche Konsistenz annehmen. Die Waschlaugen können dann auf Fettsäuren verarbeitet werden. Nach einem neuen Verfahren desselben Verf.[2]) wird Wollfett so weit verseift, bis eine Probe wachsartige Eigenschaften und einen zweckmäßig über 50° liegenden Schmelzpunkt zeigt, worauf die ganze Masse wie oben mit Weingeist oder Holzgeist ausgewaschen, gegebenenfalls wohl auch mit einer Säure behandelt wird.

Vgl. auch C. Behrens, Österr. Pat. Anm. Nr. 7347/14 v. 9. Sept. 1914 und D.R.P. Anm. B Nr. 74863, Kl. XXIII, v. 25. Sept. 1913.

7. Verwendung des Wollfettes.

Als Salbengrundlage.

Die reinste und beste, neutrale Ware, das Adeps Lanae puriss. oder Lanolinum anhydricum puriss. wird heute in der Pharmazie verwendet. Hierzu eignet sich das Wollfett aus vielen Gründen ganz besonders gut. Teils wird das Wollfett von der menschlichen Haut sehr leicht resorbiert und damit auch die dem Wollfett zugesetzten Arzneimittel zu besonders rascher und intensiver Wirkung gebracht[3]). Weiter verhält es sich gegen die meisten Arzneimittel völlig indifferent und wird nie ranzig, vor allem aber ist es die große Fähigkeit Wasser aufzunehmen[4]), die das Wollfett für die Medizin so wertvoll macht. Mit Wollfett und Wasser lassen sich die besten Kühlsalben herstellen und — was besonders wichtig ist — durch diese Fähigkeit wird es möglich auch wässerige Arzneilösungen in schnell resorbierbarer Form herzustellen. Schließlich feuchtet Wollfett Quecksilber an: „tötet" also dieses sehr leicht.

Auch die Kosmetik hat sich alsbald dieser Salbengrundlage für Kühlsalben, Cremes, Pasten und Fettpuder[5]) bemächtigt.

---

1) Lifschütz, D.R.P. Nr. 286244 v. 26. Nov. 1913. — 2) Derselbe, D.R.P. Nr. 286245 v. 28. Jan. 1914. — 3) So soll nach Wittstein, Chem. Ind. 1894, S. 154, eine Sublimatlanolinsalbe 1:1000, bohnengroß in die Kopfhaut eingerieben, schon nach wenigen Minuten auf der Zunge einen metallischen Geschmack erzeugen. — 4) Dieterich, Helfenberger Ann. 1889 bis dato, hat in einer sehr großen Anzahl Wollfettproben die Wasseraufnahmefähigkeit bestimmt, danach nehmen gute Produkte 250—390 % Wasser auf; Kupffender, Pharm. Ztg. 1895; Seifenfabrikant 1895, **15**, 117, fand, daß ein Zusatz von 20 % Vaseline eigentümlicherweise die Wasseraufnahme des Wollfetts um noch 10 % steigert. — 5) Siehe z. B. D.R.P. Nr. 50410, v. J. Onaglio, zur Herstellung von Lanolinpuder, sowie die oben zitierten Patente von Lifschütz und der Nordd. Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei, und Lifschütz, D. R. P. Nr. 234502 v. 7. Okt. 1908; Joske, D. R. P. Nr. 241565 v. 27. Aug. 1908.

Kentmann hat vorgeschlagen, das Wollfett für kosmetische Zwecke mit verdünnter (säurefreier) Wasserstoffsuperoxydlösung statt mit Wasser durchzukneten: hierdurch wird eine rein weiße, fast völlig geruchlose Salbe erhalten, die eine ideale Grundlage für Hautcreme geben soll. Verf. ist allerdings der Meinung, daß eine solche, die Haut stark bleichende also angreifende Salbe durchaus nicht als tägliches Hautpflegemittel zu empfehlen sein kann.

Überfettung von Seifen.

Sehr große Mengen reines Wollfett verbraucht die Seifenindustrie zur Herstellung von überfetteten Seifen; hierüber mehr in Bd. III ds. Hdbs. Diese Seifen hinterlassen nicht wie andere ein unbehagliches, spannendes Gefühl in der Haut nach dem Waschen, sondern sie machen die Haut vielmehr weich und geschmeidig. Als Ersatz des Schwefels in den Schwefelseifen hat Seibels[1]) ein Schwefellanolin empfohlen, das durch Sättigen von Wollfett mit Schwefel bei 120°, Abgießen vom ungelösten Schwefel und weiteres Erhitzen auf 230°, bis Bräunung und Schwefelwasserstoffentwicklung eintritt, erhalten wird. Das Schwefellanolin läßt sich wie gewöhnliches Wollfett mit großen Mengen Wasser verreiben und eignet sich als langsam schwefelabspaltendes Präparat besonders zur Herstellung von Schwefelseifen, Teerschwefelseifen u. ä.

Als Lederappretur.

Wollfett dringt besser als alle anderen gleich konsistenten Fette in das Leder ein, verursacht weder klebrigen Griff noch üblen Geruch und gibt besonders dem Chromleder eine sehr schöne Farbe[2]).

Auch der bekannte Fachmann auf diesem Gebiete, J. Päßler[3]), empfiehlt die neutralen Wollfette angelegentlich als Schmiermittel für Leder.

Für die Fabrikation von Riemenadhäsionsfetten wird ebenfalls Wollfett, gewöhnlich in Mischung mit Harz oder besser Wachs, Talg und Rizinusöl verwendet.

Schmiermittel aus Wollfett.

Eine große Anzahl Verfahren[4]) bezwecken die Herstellung von Schmiermitteln, besonders von konsistenten Fetten aus Wollfett oder Wollfettalkoholen.

Die neutralen Wollfette sollen nach einem Verfahren von Walberg[5]) auch in der Fabrikation von Pauspapier sehr gut verwendbar sein.

Wollspicköl.

Herbig (s. S. 681) hatte nachgewiesen, daß Wollspickmittel keine Mineralöle enthalten dürfen, weil sie sich nach dem Verspinnen der Wolle nicht vollständig auswaschen lassen und beim späteren Färben zu Fleckenbildung

---

1) Seibels, D.R.P. Nr. 56491. — 2) F. Vesely, Casopis pro prûmysl chem. 1897, 7, 313; Chem.-Ztg. 1897, **21**, Rep. 327. — 3) J. Päßler, Deutsche Gerber-Ztg. 1896. — 4) J. Meyer; D.R.P. Nr. 73283; Biedermann, Engl. Pat. Nr. 1029 vom 16. Jan. 1899; Eichmüller u. Höpfner, D.R.P. Nr. 110797 vom 20. Jan. 1899; R. Krause, D.R.P. Nr. 55950; Ekenberg u. Montén, Engl. Pat. Nr. 16541 vom 25. Juli 1896; A. Lüdecke, D.R.P. Nr. 95902 vom 29. Dez. 1895, Urbanek, D.R.P. Nr. 159526 vom 3. März 1903; G. Blaß u. Sohn, D.R.P. Nr. 174249 vom 15. März 1905 usw. Vgl. auch Donath, Chem.-Ztg. 1892, **16**, 590; 1899, **23**, 63; Rosengren, ebenda, 1899, **23**, 382; Lidow, ebenda, 1906, **30**, Rep. 60. — 5) Walberg, D.R.P. Nr. 93439; vgl. Herbig, Ztschr. f. d. ges. Textil-Ind. 1899/1900, **3**, 195.

Veranlassung geben. Demgegenüber gibt aber Ettwein[1]) an, daß wenigstens ein Gemisch aus gleichen Teilen Wollfett und Mineralöl vom spez. Gew. 0,885 als Wollschmälze sehr gut brauchbar sein und sich mit Leichtigkeit vollkommen auswaschen lassen soll.

Isoliermaterial aus Wollfett.

Im Vorhergehenden (S. 709) haben wir gesehen, daß Hutchison (1897) zur Darstellung von säurefreiem Wollfett (Lanichol) das Wollfett mit Harz verschmolzen und mit Carbonaten verseift hat. Nach einem älteren Verfahren[2]) wurde in ähnlicher Weise eine plastische Masse zu Isolationszwecken hergestellt, indem das Wollfett statt mit Harz mit Kautschuk oder Guttapercha oder mit beiden verschmolzen, dann mit Alkalien behandelt und als neutrale Masse von der Seifenlösung abgehoben wurde. Man kann natürlich auch die besonders hergestellten Lanichole mit Guttapercha oder Kautschuk verschmelzen. So soll ein Gemisch von 2 Teilen Wollcholesterin (Lanichol) mit 5 Teilen Guttapercha oder 3 Teilen Kautschuk als Isolierungsmaterial beim Überkleiden von elektrischen Leitungen dienen.

Lifschütz[3]) stellt aus dem Wollfett oder dessen Bestandteilen durch Oxydation fett- und öllösliche, trocknende Massen dar, die für die Fabrikation von Firnis, Lacken, Bohner- und Anstrichmassen besonders wertvoll sein ollen. Er empfiehlt auch einen Zusatz von Oxycholesterinen, um Speisefettes für kranke Verdauungsorgane leichter resorbierbar zu machen.

Auch die Neutralwollfette der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei sollen sich in der Gummifabrikation gut eingeführt und bestens bewährt haben, wie es am besten der stetig steigende Wollfettkonsum dieser Fabrikation beweist.

Das Wollfettpech, das bei der Wollfettdestillation in der Destillierblase zurückbleibt, bildet ein ausgezeichnetes Material für Schusterwachs und ähnliche technische Spezialitäten, sowie bei der Fabrikation von Walzenschmieren und Kabelisoliermassen usw. Malchow[4]) will durch Verschmelzen von Wollfettpech mit Schwefel den Schmelzpunkt unter gleichzeitiger Herabsetzung von Siedepunkt und Elastizität erhöhen.

Holde[5]) fand zwar, daß bei der forcierten Destillation das Wollfettpech große Mengen Paraffin ergab, aber ob dieser Anregung in der Fabrik Folge geleistet worden ist, ist nicht bekannt geworden.

8. Zusammenstellung von Wollfettpräparaten.

Zum Schluß sei ein Verzeichnis der bekannten Wollfettpräparate mitgeteilt:

Adeps Lanae: neutrales, reinstes Wollfett zu pharmazeutischen und kosmetischen Zwecken, enthält nur Spuren Wasser.

Adipat: amerikanische Salbengrundlage aus 35 Teilen Adeps Lanae, 53 Teilen gelber Vaseline, 7 Teilen Paraffin und 5 Teilen destilliertem Wasser.

Agnine: rohes, extrahiertes Wollfett amerikanischer Herkunft.

Agnolin: reines, neutrales Wollfett.

Alapurin: Adeps Lanae puriss. N. W. K.

---

1) Ettwein, Seifens.-Ztg. 1906, **33**, 129. — 2) Hutchison, D. R. P. Nr. 74928 vom 16. Juni 1893. — 3) Lifschütz, D.R.P. Nr. 234502 vom 7. Okt. 1908; D.R.P. Nr. 253965 vom 1. Aug. 1911. — 4) Malchow, D. R. P. Nr. 225911 v. 25. Mai 1907. — 5) Holde, Mitteil. a. d. kgl. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1900, **18**, 147; Ber. 1900, **33**; 3171.

Anaspalin: teils rohes Wollfett, teils ein Gemisch aus Adeps Lanae, Vaseline und Wasser.

Cholaïn: (s. S. 712), Wollfettfraktion vom Schmp. 25°—29°, erhalten durch fraktioniertes Lösen von Wollfett.

Cholecerin (s. S. 712): Durch fraktioniertes Lösen von Wollfett gewonnene Wollfettfraktion, Schmp. 37°—38°.

Cholepalmin (s. S. 712): Ebenfalls durch fraktioniertes Lösen hergestellte Wollfettfraktion, Schmp. 49°—55°.

Cholesterinwachs N. W. K. (s. S. 717): Durch Verseifen von Wollfett gewonnenes Gemisch aus Cholesterin- und Wachsalkoholen.

Coriolan N. W. K. (s. S. 645): Gemische von Neutralwollfett mit Talg, für die Lederfabrikation.

Eucerin „Unna": Eucerin anhydr. mit gleichem Gewicht Wasser.

Eucerinum anhydricum „Unna"; Salbengrundlage, besonders für Kühlsalben: Unguentum paraffini 95 Teile mit 5 Teilen Lifschütz Alkoholfraktion 2c; nimmt mit Leichtigkeit das 5—5½fache Gewicht Wasser auf.

Fetron. pur. Liebreich: Salbengrundlage aus Lanolin, Vaseline und Stearinsäureanilid; letzteres als Härtungsmittel.

Fremulan N. W. K. (s. S. 645): Gemisch aus Neutralwollfett mit Talg und Paraffin; für die Lederindustrie.

Fundal: Salbengrundlage aus Wollfett, weißem oder gelbem Vaseline und 6 % Wasser.

Lanaïn: Reines, wasserfreies Wollfett für pharmazeutischen Gebrauch.

Lanesine „v. Rad." (s. S. 710): Durch fraktioniertes Lösen erhaltene Wollfettanteile.

Lanichol (s. S. 709): Reines, neutrales Wollfett.

Lanigene N. W. K. (s. S. 712): Die besonders stark wasserbindenden Anteile des Wollfettes.

Laniol: Reines, neutrales Wollfett für pharmazeutischen Gebrauch.

Lanoform: Salbe aus reinstem, neutralem Wollfett mit 1 % Formaldehyd.

Lanoglyzerin (s. S. 713): Durch Verseifen erhaltenes Gemisch der Wollfettalkohole.

Lanoleïn (s. S. 714): Destillierte Wollfettsäuren.

Lanolin[1]) = Adeps Lanae mit 25 % Wasser.

Lanolinum anhydricum = Adeps Lanae.

Mannocitin: Rostschutzmittel; Wollfett in Kampferöl gelöst.

Mitin „Jessen" = Salbengrundlage aus Wollfett mit 50 % (Milch)-Serum.

Neutralwollfett N. W. K.: Neutrale Wollfette für technische Zwecke.

Perkutilan „Döhren": Salbengrundlage aus Wollfett.

Pimellin: Salbengrundlage aus Wollfett.

Rohcholesterin „Krause" (s. S. 714): Durch Destillation gewonnenes Gemisch aus Wollfettsäuren, Alkoholen, Cholesterinestern und Kohlenwasserstoffen.

Vellolin „Döhren" = Adeps Lanae.

Wollfettoleïn (s. S. 685): Durch Destillation gewonnene, mehr oder weniger flüssige Wollfettsäuren.

Wollfettsäuren N. W. K. (s. S. 645): Durch Verseifen gewonnene, reine Wollfettsäuren.

Wollfettstearin (s. S. 687): Durch Destillation und nachträgliches Pressen gewonnene, feste Wollfettsäuren vom Schmp. 42°—57°.

Wollfettwachs (s. S. 659): Durch Destillation gewonnenes Gemisch aus Wollfettalkoholen, Fettsäuren, Estern und Kohlenwasserstoffen, Schmp. etwa 72°.

---

1) Die Wortmarke „Lanolin" führte zu langen Wortschutzprozessen, die (Pharm. Centrh. 1896 **37**, 68) 1895 durch einen Vergleich zwischen der Norddeutschen Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei und den Besitzern der Wortmarke Benno Darmstädter u. Jaffé beendet wurden, wonach das Vermischen von Wollfett mit Lanolin und Verkaufen der Mischung als Lanolin jedermann gestattet wurde (Ztschr. f. angew. Chem. 1900, **13**, 34). Später sind dann die Wortzeichen Lanolin und Lanolinum durch Beschluß der Beschwerdeabteilung des Patentamts endgültig gelöscht worden. Natürlich sind jedoch Zusammensetzungen wie Adeps Lanae N. W. K., Lanolin Marke Pfeilring, immer noch geschützt.

Wollöle (Wool-Oils) (s. S. 717): Durch fraktioniertes Lösen oder Pressen gewonnene, mehr oder minder flüssige, leicht lösliche und leicht verseifbare Wollfettanteile.
Wolloleïn „Breda" (s. S. 711) = Wollöle.
Wollpech (s. S. 689): Blasenrückstand von der Wollfettdestillation.
Wollwachs nach Borchers (s. S. 699) oder Wingfield (s. S. 694 u. 710): Durch fraktioniertes Lösen oder Pressen gewonnene, schwer lösliche und schwer verseifbare Wollfettanteile von Wachskonsistenz.
Wollwachs nach Neumann (s. S. 698): Durch Destillation von Wollfettsinter gewonnenes Gemisch von Ketonen, Cholesterilenen und Olefinen.

Wachse des menschlichen Organismus.

178. Hautwachs.

Geschichte.

Daß das Cholesterin, frei oder verestert, überall im tierischen, also auch im menschlichen Organismus in größeren oder kleineren, gewöhnlich vielleicht sogar kleinsten Mengen enthalten ist, war schon lange bekannt. Als dann Liebreich[1]) bei seinen Arbeiten über Lanolin auch in den Hautabsonderungen des Menschen Körper fand, die die Liebermannsche Cholesterinreaktion gaben, verkündete er in einem am 28. Oktober 1885 vor der medizinischen Gesellschaft zu Berlin gehaltenen Vortrag, daß auch der Menschenschweiß „Lanolin" enthalte. Diese auf mangelnden chemischen Kenntnissen und einer ungenauen Nomenklatur begründete Annahme suchte er und seine Schüler in[2]) einer Reihe von Arbeiten zu begründen, die bei Liebreichs Autorität sofort von der medizinischen Welt akzeptiert wurden[3]). Seine Lehre von der Anwesenheit der „Cholesterinfette" in der Haut wurde zwar einige Jahre später von Buzzi[4]) scharf kritisiert, der wohl wie andere Forscher in fast allen Organen des menschlichen Körpers durch die Liebermannsche Cholesterinreaktion (außer in Sehnen und Subcutis) Cholesterin nachweisen konnte, aber ausdrücklich betonte, daß mit dieser Reaktion nur die Anwesenheit von Cholesterin, aber durchaus nicht von Cholesterinestern („Cholesterinfetten") sichergestellt wird. Des weiteren zeigte er, daß das von Ranviers in der Haut entdeckte Eleïdin, das Liebreich als eine Verbindung von Eiweiß und Cholesterin, die Muttersubstanz des „Cholesterinfettes" bezeichnet, ebensowohl wie das damit verwechselte Keratohyalin von Waldeyers gerade vollkommen cholesterinfrei sind. Santi[5]) hat fast gleichzeitig im Gegensatz zu Liebreich und Vulpius nachgewiesen, daß das menschliche Hautfett bei der Liebermannschen Reaktion eine andere Schlußfarbe (violett) als das Lanolin (grün) ergibt[6]), und er kam dann zu dem Schluß, daß „weder in der Oberhaut noch in der Cutis und im Unterhautfettgewebe der menschlichen Haut Spuren von Lanolin vorkommen" und daß „alles das, was bei Liebreich und anderen auf Lanolin zu deuten schien, ausschließlich auf Cholesterin

---

1) Liebreich, Über das Lanolin, eine neue Salbengrundlage. Vortrag vor der medizinischen Gesellschaft zu Berlin am 28. Oktober 1885; s. auch Liebreichs Artikel „Lanolin" in Eulenburgs Realenzyklopädie u. in Ladenburgs Handwörterbuch d. Chemie. — 2) Lewin, Berl. klin. Wochenschr. 1896, H. 2; Dtsch. med. Wochenschr. 1889, S. 406; Sticker, Üb. d. Entwicklung u. d. Bau des Wollhaares beim Schafe, Inaug.-Diss., Berlin 1887; Selhorst, Üb. d. Keratohyalin u. d. Fettgehalt der Haut, Inaug.-Diss., Berlin 1890. — 3) Auch solch gewissenhafter Forscher wie Gottstein (Berl. klin. Wochenschr. 1887, S. 907) sagt, daß „bekanntlich Liebreich nachgewiesen habe, daß die dem Lanolin chemisch gleichen Cholesterinfette ein normaler Bestandteil d. menschlichen u. tierischen Epidermis sind". — 4) Buzzi, Monatsschr. f. prakt. Dermatologie 1889, **8**, 1. — 5) Santi, Monatsschr. f. prakt. Dermatologie 1889, **8**, 153. — 6) Daß beim Lanolin die dem Cholesterin eigentümliche Blaufärbung nicht wahrgenommen werden kann, beruht nach Lewkowitsch (Donath u. Margosches, Das Wollfett, S. 58) darauf, daß schon bei Anwesenheit von sehr geringen Mengen Isocholesterin die durch dieses hervorgerufene grüne Farbe vorherrscht und die Reaktion des Cholesterins übertönt.

zu beziehen ist"; Liebreich[1]) wies jedoch diese, Santis Resultate, als belanglos und „nur durch Zufälligkeit möglich gewesen" zurück, und so blieb seine Meinung in der Medizin unumschränkt herrschend, bis endlich Unna[2]) 1907 die Frage zum Gegenstand einer sehr schönen Untersuchung machte und sie damit endgültig klar legte.

Die Vernix caseosa, der schmalzartige Hautbelag der Neugeborenen sollte nach Liebreich[3]) „ein mit wenig Glyzerinfetten gemischtes natürliches Lanolin" darstellen und Ruppel[4]) wollte darin Isocholesterin nachgewiesen haben.

Auch von 2000 menschlichen Nägeln hatte Liebreich[3]) das Cholesterinwachs[5]) dargestellt, mußte jedoch selbst sagen, daß nach Entfernung des freien Cholesterins mittels Äthylacetessigester eben nur noch „eine schwache aber unverkennbare Cholesterinreaktion" erhalten wurde; die Menge der Cholesterinester war also jedenfalls sehr gering.

Linser[6]) hat in neuester Zeit zwar ebenfalls das Schweißfett der Menschenhaut untersucht, beging jedoch den Fehler, als Ausgangsmaterial das durch Abwaschen der Haut mit Petroläther gewonnene Produkt zu benutzen. Dieses Produkt stellt jedoch, wie Unna betont, ein Gemisch aus vier verschiedenen Substanzen dar: Talgdrüsenfett, Knäueldrüsenfett, Hornzellenfett und Haarzellenfett. Kein Wunder also, daß nach ihm der Hauttalg nicht als „Cholesterinfett" zu betrachten ist, sondern nur zum kleinsten Teil daraus besteht. Er meint aber, daß wenigstens die ätherlöslichen Substanzen des Horngewebes nicht aus Fett, sondern aus einem den Wachsarten nahestehenden Produkt gebildet seien. Im reinen Inhalt einiger Talgdrüsencysten konnte er, wie ja zu erwarten war, nur Spuren Cholesterin nachweisen.

Schließlich kommt Liebert[7]) in einer an Unrichtigkeiten und Mißverständnissen reichen Arbeit nur auf Grund der bewiesenen Anwesenheit von Cholesterin in den menschlichen Hautprodukten zu dem Schluß, daß der Oberhaut die Fähigkeit zuzusprechen sei, Cholesterinester bilden zu können.

Zusammensetzung.

Unna berichtigte in seiner oben erwähnten Arbeit zunächst die falschen Angaben von Liebert und betonte, daß die Entdeckung der Cholesterinester im Wollfett ebensowenig wie die Wasseraufnahmefähigkeit von Liebreich herrühren, dessen Verdienst lediglich in der Einführung des von Braun dargestellten Lanolins in der Medizin liegt, und teilt dann seine eigenen Arbeiten mit. Zur Entscheidung der Frage, ob die Zusammensetzung des in der menschlichen Haut befindlichen Cholesterinwachses mit dem gereinigten Wollfett chemisch zu identifizieren sei, versuchte er die für das Wollfett charakteristischen Oxycholesterine oder das Isocholesterin mittels der von Lifschütz[8]) angegebenen „kombinierten Cholestolreaktion" spektralanalytisch auch in den menschlichen Hautwachsen nachzuweisen. Außer den schon von Liebreich untersuchten Hautfetten (Epidermis-, Cutis-, Subcutisfett), Vernix caseosa und Nagelfett wurde auch das Ohrenschmalz untersucht, wobei er gleichzeitig in der Weise auf einen Gehalt an Cholesterinestern prüfte,

---

1) Liebreich, Therapeut. Monatsh. 1890, S. 343; s. weiter: Verhandl. d. physiol. Ges. zu Berlin 1890, Nr. 7; Therapeut. Monatsh. 1890, Nr. 7; Virchows Arch. 1890, S. 121; Verhandl. d. Dtsch. Dermatol. Ges., 4. Kongreß 1894, in welchen Arbeiten Liebreich seine Ansichten weiter entwickelt und fortdauernd betont, daß das menschliche Cholesterinfett mit dem Lanolin identisch sei. — 2) Golodetz u. Unna, Monatsh. f. prakt. Dermatol. 1907, **45**, 380. — 3) Liebreich, Verhandl. d. Dtsch. Dermatol. Ges., 4. Kongreß 1894; s. auch Archiv f. Physiol. 1890, S. 365, Ber. 1891, **24**, Ref. 780. — 4) Ruppel, Ztschr. f. physiol. Chem. 1896, **21**, 122. — 5) Da es sich ja nicht um Fett (Glyzeride), sondern um Cholesterine und deren Ester handelt, ist die Bezeichnung „Cholesterinfett" falsch und irreführend. — 6) P. Linser, Üb. d. Hauttalg beim Gesunden und bei einigen Hauterkrankungen, Naumburg a. S. 1904. — 7) Liebert, Archiv f. Dermatol. u. Syph. 1906, **82**, 371. — 8) Lifschütz, Ber. 1898, **31**, 1123; Ztschr. f. Physiol. Chem. 1907, **50**, 436.

daß die Spektralreaktion vor und nach dem Verseifen verglichen wurde. Die Resultate gehen aus folgender Tabelle klar und eindeutig hervor.

Tab. 132. Eigenschaften versch. menschlicher Fette.

	Konsistenz		Farbe	Geruch	Reaktion auf Cholesterin	
	vor dem Verseifen	des durch Säure ausgefällten Verseif.-Produkts			im ursprünglichen Fett	im Unverseifbaren [2])
Vernixfett .	weich	fest	grau	aromatisch	stark [1])	viel stärker
Ohrenschmalz	weich	weich	gelblich	geruchlos	ziemlich stark	etwas stärker
Subcutisfett.	flüssig	fest	gelb	Ölgeruch	sehr schwach	"
Cutisfett . .	teils fest, teils flüssig	fest	gelblich	schwach	schwach	"
Epidermisfett	fest	fest	weiß	geruchlos	ziemlich stark	ebenso stark
Nagelfett. .	fest	fest	grau	ranzig	schwach	schwach

Reaktion auf Isocholesterin und Oxycholesterin im Fett und Unverseifbaren negativ.

Hieraus geht hervor, daß der Cholesteringehalt mit dem Zellengehalt des betreffenden Gewebes proportional zu- und abnimmt. Weiter wurden weder Isocholesterine noch Oxycholesterine selbst in Spuren gefunden; Liebreichs Vergleich mit dem gereinigten Wollfett (Lanolin) ist also unhaltbar. Endlich sieht man, daß alle Hautwachse deutliche Mengen Cholesterinester enthalten [3]), nur gerade im Epidermisfett konnten — entgegengesetzt der Liebreichschen Ansicht — auf diese Art keine Cholesterinester in bemerkbarer Menge gefunden werden. Zum Schluß muß hervorgehoben werden, daß offenbar alle sechs Substanzen Fett-Wachs-Gemenge sind, wobei der Wachsgehalt in den oberflächlichen Hautschichten größer war als in den tiefer gelegenen — ganz natürlich, da in dem Subcutis ja die Talgdrüsen zu finden sind.

Das Vernixfett wurde noch (von Lifschütz) genauer untersucht; es ergab nach dem Verseifen nur 36 % wasserunlösliches Unverseifbares und 60 % wasserunlösliche Fettsäuren. Das Unverseifbare bestand nur aus Cholesterin.

Vorkommmen in der Haut.

In ihrer neuesten Arbeit teilen dann Golodetz und Unna [4]) genaue Tatsachen über die Verteilung der Cholesterinwachse in der Haut mit. Danach sind die Knäueldrüsen die eigentlichen Quellen des Cholesterinwachses, das sich dann durch die Schweißporen auf die Oberhaut ergießt und dort verteilt, wobei es zum Teil von den Hornhautzellen absorbiert wird und diese diffus einfettet. Außerdem aber scheint noch Cholesterinwachs in den basalen Zellen der gesamten Stachelschicht gebildet zu werden; hier wie auch in den Knäueldrüsen ist das Wachs im Protoplasma genau wie das Fett in kleinen Kügelchen emulsionsförmig verteilt, während die Zellenwandungen chole-

1) Die Ausdrücke „stark" und „schwach" beziehen sich auf die Intensität der Grünfärbung bei der Cholesterinreaktion sowie auf den Grad der Dunkelheit des charakteristischen Spektralbandes im Rot zwischen B und C. — 2) Die reinen Cholesterinester geben nach Lifschütz (Monatsschr. f. prakt. Dermatol. 1907, **45**, 283, D.R.P. Nr. 167849) keine Cholestolreaktion. Dieser Befund wurde auch von Unna und Runge vollkommen bestätigt (Monatsschr. f. prakt. Dermatol. 1907, **45**, 24). — 3) Vgl. Prioritätstreit Salkowski, Bioch. Ztschr. 1910, **23**, 361; 1910, **25**, 427; Unna u. Golodetz, Monatsh. f. prakt. Dermatol. 1910, **50**, 95. — 4) Golodetz u. Unna, Monatsh. f. prakt. Dermatol. 1908. **47**, 1.

sterinfrei sind. Spuren von Cholesterinverbindungen sind ja natürlich auch im Fett der Talgdrüsen zu finden, wie man ja bis dato überhaupt kein Fett gefunden hat, das völlig cholesterinfrei wäre, aber das Sekret der Knäueldrüsen besteht ausschließlich oder fast ausschließlich aus Cholesterinwachs.

Zu dem Hautwachs müssen wir auch das Dermoidcystenfett rechnen. Dermoidcysten sind mit gewöhnlicher Haut ausgekleidete, größere oder kleinere Höhlen, die bisweilen, vorzugsweise in der Genitalgegend im Menschen- oder Tierkörper gefunden werden. Sie sind wahrscheinlich dadurch entstanden, daß auf einem sehr frühen, embryonalen Stadium einzelne Partien von dem die Haut bildenden Keimblatte in andere Keimblätterteile versprengt worden sind; je nach dem Teil des Hauptkeimblatts, von welchem sie losgerissen sind, können die Cysten im Innern glatt oder mit Haar oder anderen Eruptionen der Oberhaut bekleidet sein, ja auch Zähne hat man in solchen Gebilden angetroffen. Zuweilen können die Dermoidcysten durch Infektion in wirkliche eiternde Cysten übergehen. Auch in diesen pathologischen Fällen behält die Oberhaut ihre Funktionen (abgesehen vom Atmen!) und sondert Schweiß und Fettkörper ab. Während aber die wässerigen Transsudate wenigstens zum großen Teil wieder resorbiert werden, können sich die Bestandteile des Schweißfettes ansammeln, und diese Ansammlungen werden mit dem Namen Dermoidcystenfett bezeichnet. Sie müssen also auf Grund ihrer Entstehung große Ähnlichkeit mit dem Hautfett besitzen.

Tatsächlich weiß man auch schon lange, daß sie Cholesterin enthalten, und Lieblein[1]) hat neben Cholesterin noch einen anderen Alkohol gefunden, der „sicher kein Isocholesterin war". Dieser zweite Alkohol wurde von Ludwig[2]) und von v. Zeynek[3]) als Cetylalkohol angesprochen; die neuesten Untersuchungen von Ameseder[4]) haben jedoch ergeben, daß dieser Alkohol seiner Hauptmenge nach bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch normale Arachinsäure vom Schmp. 73° ergab. Das Ausgangsmaterial muß also der entsprechende normale Arachinalkohol: $C_{20}H_{41} \cdot OH$ sein. Dieser schmolz bei 70° und gab ein bei 44° schmelzendes Acetat, das bei etwa 220° siedete und 17,3 % Essigsäure enthielt. Ameseder hält jedoch trotzdem die Anwesenheit von niederen Homologen des Arachinalkohols im Dermoidcystenfett nicht für ausgeschlossen. Salkowski[5]) fand neuerdings in einer Dermoidcyste neben freiem Cholesterin nicht durch Alkali spaltbare Cholesterinester, die mit konzentrierter Schwefelsäure kristallinische Produkte gaben.

Kreis[6]) hat eine solche Cyste, die 5 g eines zitronengelben, weichen, bei 31°—32° völlig flüssigen Fettes mit 23,3 % Unverseifbarem enthielt, näher untersucht. Das Unverseifbare gab die gewöhnlichen Cholesterinreaktionen. Aus dem Gemisch wurde eine gesättigte, wachsartige, in kaltem Alkohol sehr wenig lösliche Fettsäure, Schmp. 81°, mit wesentlich mehr als 20 Kohlenstoffatomen isoliert. Daneben wurden hauptsächlich feste Fettsäuren und nur 0,23 % flüchtige Fettsäuren gefunden. In dem Unverseifbaren, das nur zu einem geringen Teil aus Cholesterin bestand, wurde eine neue Substanz nachgewiesen, die den weitaus größten Teil des Unverseifbaren bildete. Sie stellte eine in heißem Alkohol leicht lösliche, vaselinartige Masse dar, Schmp. 35°, Jodzahl 211, Refraktometerzahl 27 bei

1) Lieblein, Ztschr. f. physiol. Chem. 1896, **21**, 285; vgl. auch Linser, Über den Hauttalg usw., Naumburg a. S. 1904, der ein dem Lanocerin ähnliches Dermocerin isoliert haben will, das jedenfalls mit dem „Cetylalkohol" identisch ist; Unna, Monatsh. f. prakt. Dermatol. 1907, **45**, 411. — 2) Ludwig, Ztschr. f. physiol. Chem. 1897, **23**, 38. — 3) v. Zeynek, Ztschr. f. physiol. Chem. 1897, **23**, 48. — 4) Ameseder, Ztschr. f. physiol. Chem. 1907, **52**, 170. — 5) E. Salkowski, Bioch. Ztschr. 1911, **32**, 335. — 6) Kreis, Schweiz. Apoth.-Ztg. 1918, **56**, 81.

40°, deren chemische Natur nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte Der Verf. vermutet darin ein Gemisch von höheren, ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Schließlich enthielt das Fett eine geringe Menge Glyzerin.

Da die Untersuchung nach „den gewöhnlichen Untersuchungsmethoden" ausgeführt wurde, ist man wohl zu der Annahme berechtigt, daß diese undefinierbare Masse höchstwahrscheinlich mit den oben von Salkowski erwähnten, nicht in gewöhnlicher Weise verseifbaren, cholesterinartigen Estern verwandt sein wird. Die Säure vom Schmp. 81° ist jedenfalls mit der aus Karnaubon, Cerebron usw. isolierten Lignocerinsäure identisch.

Auch nach Lapworth[1]) enthalten die Dermoidcysten neben freiem auch verestertes Cholesterin.

Weill[2]), der die Hautfette eingehend untersucht hat, kommt zu dem Resultat, daß die von Meyer und Schaeffer[3]) bei anderen Körperorganen gefundene, für Art, Individuum und Organ spezifische Konstanz des Verhältnisses $\frac{\text{Cholesterin} \cdot 100}{\text{Fettsäuren}}$ auch für die Haut zutrifft. Dieses Verhältnis ist relativ höher bei Warmblütern als bei Kaltblütern und höher in der Haut als in den Muskeln; aber auch absolut ist die Haut sehr reich an Cholesterin. Von den Eruptionen enthalten die Haare mehr Cholesterin als die Federn oder Schuppen.

Anitschkow[4]) hat gefunden, daß die gegen Cholesterinfütterung sehr empfindlichen Kaninchen bei cholesterinreicher Ernährung Cholesterinester in der Haut ablagern. Diese Ablagerung findet in erster Linie in den Macrophagen des Bindegewebes statt, die dabei zu typischen Xanthomzellen umgewandelt werden und bei Hinzutritt irgendeines neuen Reizes (lokale Entzündungen) tatsächlich in Xanthome übergehen können. Bemerkenswert ist weiter, daß nach Basten[5]) und Corper[6]) auch in Substanz eingeführtes Cholesterin allmählich, anscheinend gerade durch Macrophagen oder Phagozyten in Cholesterinester umgewandelt wird.

179. Blutwachs.

Nicht nur in den Drüsen und Geweben der Haut finden wir Cholesterinwachse, sondern in fast allen Organen des Körpers. Vor allem sind Gehirn, Rückenmark uud die großen Nervenstämme[7]) sehr reich an solchen Verbindungen, ebenso das Knochenfett. Letzteres gibt nach Lifschütz[8]) zwar die Liebermannsche Reaktion mit großer Intensität, aber nicht die Lifschützsche Oxycholesterinreaktion. Verseift man aber das Fett mit alkoholischer Kalilauge, und prüft dann das Unverseifbare, so erhält man die Oxycholesterinreaktion in kräftiger und charakteristischer Weise. Dagegen war Isocholesterin nicht nachweisbar[9]). Das Knochenfett enthält also wahr-

1) Lapworth, Journ. Path. and Bact. 1910, **15**, 254. — 2) Weill, Journ. Physiol. et Path. 1914, **16**, 188. — 3) Meyer u. Schaeffer, Journ. Physiol. et Path. 1913, **15**, 984. — 4) Anitschkow, Arch. f. Dermatol. 1914, **120**, 627. — 5) Basten, Virchows Archiv 1915, **220**, 176. — 6) Corper, Journ. exper. Med. 1915, **21**, 179. — 7) Fr. Falk, Biochem. Ztschr. 1908, **13**, 153) fand in marklosen Nervenfasern 2,41 %, in markhaltigen (N. ischiadicus 1908, vom Menschen) 11,65 % Cholesterin. — 8) Lifschütz, Ztschr. f. physiol. Chem. 1907, **53**, 140. — 9) Daß man die Reaktion erst nach Isolieren und Reinigen des Unverseifbaren erhält, kommt daher, daß die Oxycholesterine (Oxycholesterin, Oxycholesterinäther) in Gegenwart von Ölsäure die Lifschützsche Reaktion nicht geben.

scheinlich freie und veresterte Cholesterinalkohole. Auch im Gehirn und im Pankreasfett hat Lifschütz[1]) neben Cholesterin Oxycholesterine nachgewiesen, und wahrscheinlich wird man diese Wachsarten noch in vielen anderen Organen finden[2]).

Zusammensetzung.

Offenbar stammen die Cholesterinwachse aus dem Blute, und tatsächlich weiß man ja seit langem, daß das Blut Cholesterin enthält, und zwar ist das Cholesterin da als Wachs vorhanden. So gelang es Hürthle[3]), mit Bestimmtheit sowohl Palmitin- als Ölsäurecholesterinester im frischen Blute nachzuweisen. Jetzt hat Lifschütz[4]) die bedeutsame Entdeckung gemacht, daß das Blutfett wahrscheinlich außer Lezithin gar kein Fett, sondern nur Cholesterinwachse enthält, und es gelang ihm neben Cholesterin noch Oxycholesterine nachzuweisen. Anscheinend sind die Oxycholesterine sogar in wesentlich überwiegender Menge vorhanden. Dagegen enthielt das Blutwachs kein Isocholesterin. Außerordentlich wichtig ist auch der Befund von Lifschütz, daß die Cholesterine im Blutwachs außer an die bekannten Fettsäuren zum Teil an eine Säure gebunden sind, die lebhaft an die von Windaus durch Abbau des Cholesterins erhaltene Cholesterinkarbonsäuren erinnert. Leider war die Menge der Säure zu gering, als daß sie näher untersucht werden konnte. Aus 5,10 g rohem Blutfett wurde erhalten:

Unverseifbares	1,70 g
Wasserunlösliche Säuren .	1,90 g
Zusammen:	3,60 g

Die fehlenden 1 g sind auf Rechnung der wasserlöslichen Säuren und vor allem auf die Anwesenheit einer benzinlöslichen, stark kalkhaltigen Substanz zu setzen, die beim Lösen in Äther zurückblieb. Das Plasma und das Serum dagegen enthält sowohl freies als verestertes Cholesterin, und zwar ist die Menge des letzteren bei den Säugetieren und beim Menschen fast stets erheblich größer.

Klein und Magnus-Levy[5]) haben festgestellt, daß das schwerlösliche Cholesterin ebenso leicht wie das leichter lösliche, veresterte Cholesterin seitens des Darmes resorbiert wird und dann nach J. Mueller[6]) und v. Fekete[7]) im Chylus des Ductus thoracicus nachgewiesen werden kann, von wo es schließlich in das Blut übergeht. Dabei haben alle Verfasser die eigentümliche Tatsache konstatieren können, daß freies Cholesterin bei der Aufnahme seitens des Darmepithels zum größten Teil verestert wird, während anderer-

1) Lifschütz, Ber. 1908, **41**, 251. — 2) In der Galle kommt, wie ja allgemein bekannt, Cholesterin in größeren Mengen vor, hat man es doch zuerst aus Gallensteinen isoliert! Es scheint jedoch hier nur in freier Form, also nicht als Wachs vorzukommen; wahrscheinlich werden die Blutwachse beim Durchgang von der Leber verseift; nach Kusumoto (Biochem. Ztschr. 1908, **13**, 354; **14**, 407) tritt auf subkutane Eingabe von Blutgiften, wie Toluylendiamin, eine Vergrößerung der Cholesterinausscheidung durch die Galle ein. Er schließt daraus, daß das Cholesterin den hierbei zersetzten Blutkörperchen entstamme. — 3) Hürthle, Ztschr. f. physiol. Chem. 1896, **21**, 133. — 4) Lifschütz, ebenda 1907, **53**, 142. — 5) Klein u. Magnus-Levy, Bioch. Ztschr. 1910, **29**, 465; Magnus-Levy, ebenda 1911, **31**, 169. — 6) J. Mueller, Journ. biol. Chem. 1915, **22**, 1, 125. — 7) v. Fekete, Pflügers Arch. 1911, **139**, 211.

seits verestertes Cholesterin bei der Aufnahme aus dem Darm eine teilweise Spaltung erleidet, so daß in beiden Fällen das Verhältnis zwischen freiem und verestertem Cholesterin in der Lymphe und später im Blute doch konstant bleibt (J. Mueller[1]), Wacker und Hueck[2])).

Die Säurezahl der Fettsäuren betrug 181,44; hieraus und aus dem Verhältnis der Säuren zum Unverseifbaren geht ebenfalls hervor, daß Glyzeride nicht in irgendwie größeren Mengen vorhanden sein können. Nach Schreiber und Lénard[3]) ist im Blut wie in der Mehrzahl der Organe neben Cholesterin auch Oxycholesterin vorhanden, nur bei Coma diabeticum fehlte es vollständig. Dabei ist nach Mansfeld[4]) u. A. im normalen Zustande fast die Hälfte des „Blutfettes" locker an Eiweißsubstanzen gebunden. Direkt extrahierbar sind nach Lasch[5]) 1,2—3,6 g im Liter, wovon etwa die Hälfte aus Lezithin besteht. Nach Weston und Kent[6]) ist der normale Gehalt des Serums etwa 1,17—2,97 g Gesamtcholesterin im Liter. Nach Grigaut und L'Huillier[7]) schwankt dieser Gehalt in pathologischen Fällen zwischen 0,7—8,4 g, in den Blutkörperchen zwischen 1,10 und 1,95 g. Vermehrt finden wir den Gehalt besonders bei Schwangerschaft, in Karzinomen, bei Typhus im Gegensatz zu anderen Infektionen, weiter bei Nephritis, Ikterus sowie in Diabetes mit Acidosis oder Albuminurie, erniedrigt ist der Cholesteringehalt dagegen bei Neugeborenen und bei Infektionskrankheiten. In den Blutkörperchen wie in der Leber ist das Cholesterin in freier Form vorhanden, nur bei Cholämie, Karzinom und Diabetes wurden sehr geringe Mengen Cholesterinester in den Blutkörperchen gefunden. Das Cholesterin und dessen Ester scheinen eine ganz besondere Rolle beim Zustandekommen der Blutgerinnung und der natürlichen Immunität zu spielen.

180. Organwachse.

Wie in der Haut und im Blut finden wir in jedem anderen Organ des tierischen Körpers, somit auch des Menschenleibes Cholesterinester oder freies Cholesterin, bisweilen nur in Spuren, in anderen Organen aber als einen Hauptbestandteil. Am cholesterinärmsten sind wohl die Muskeln, vor allen Dingen das Herz, wobei im allgemeinen der Cholesteringehalt parallel dem Fettgehalt geht. Überhaupt fanden Mayer und Schaeffer[8]), daß dieses Verhältnis $\frac{\text{Cholesterin} \cdot 100}{\text{Fettsäuren}}$ für jedes bestimmte Organ bei verschiedenen Individuen innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken kann, aber für ein und dasselbe Individuum einen ziemlich konstanten und von der Art der Nahrung unabhängigen Wert darstellt. Erst der Hunger oder fieberhafte oder infektiöse Erkrankungen, die ein rasches Aufzehren der Fettdepots im Organismus bedingen, verursachen eben dadurch einen Anstieg dieser Konstante. Es enthalten durchschnittlich:

---

1) J. Mueller, Journ. biol. Chem. 1915, **22**, 1, 125. — 2) Wacker u. Hueck, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm. 1913, **74**, 416. — 3) Schreiber u. Lénard, Bioch. Ztschr. 1913, **49**, 458. — 4) Mansfeld, Pflügers Arch. 1909, **129**. — 5) Lasch, Inaug. Diss., Gießen 1910. — 6) Weston u. Kent, Ill. Med. Res. 1912, **26**, 523. — 7) Grigaut u. L'Huillier, Soc. Biolog. 1912, **73**, 202. — 8) Mayer u. Schaeffer, Journ. phys. Pathol. 1914, **16**, 203, 325, 344.

Tab. 133. Gehalt menschlicher Organe an Cholesterin bezw. Cholesterinestern.

	Freies Cholesterin in Proz.	Verestertes Cholesterin in Proz.	Gesamtes Cholesterin in Proz.
Leber			
Mensch	—	—	0,220—0,335 [1]
Schaf	0,37—0,71	0,04—0,54	— [2]
Kaninchen	0,20—0,28	0,05—0,11	— [3]
Schwein	—	—	0,208—0,540 [4]
Galle			
Mensch	0,596	0,025	— [5]
Hund	0,049	0,413	— [5]
Rind	—	—	0,410—0,810 [6]
Nieren			
Mensch	0,22—0,26 [7]	0,012—0,03 [7]	0,10—0,15 [1]
Hund	0,84—1,60	0,01—0,54	— [2]
Lamm	1,60	0,04—0,06	— [2]
Pferd	0,79—1,47	0,18—0,31	— [2]
Nebennieren			
Mensch	2,4 [8]	0,6—0,9 [8]	3,0 [9]
Nebennierenrinde			
Mensch	1,46—2,36	0,73—16,35	2,19—17,0 [2]
Milz			
Kalb	—	—	1,97 [4]
Ochse	—	—	1,6 [10]
Hund	—	—	0,6—0,92 [10]
Pankreas			
Kalb	—	—	4,3 [4]
Schilddrüse			
Hammel	—	—	0,176 [4]
Thymus			
Kalb	—	—	0,535 [4]
Ovarium			
Kuh	—	—	0,231 [4]
Prostata			
Stier	—	—	0,589 [4]
Lunge			
Kalb	—	—	1,091 [4]
Gehirn			
Mann	—	—	9,01—9,22 [11] [12]
Hund	—	—	11,59 [12]
Katze	—	—	9,99 [12]
Ochse	—	—	11,28—12,04 [12]
Schaf	—	—	10,37 [12]
Kaninchen	—	—	9,10—9,57 [12]
Huhn	—	—	7,40 [12]
Kabeljau	—	—	11,89—12,12 [12]

1) v. Czyhlarz u. Fuchs, Bioch. Ztschr. 1914, **62**, 131. — 2) Hess-Thaysen, Bioch. Ztschr. 1914, **62**, 115; Habil.-Schrift Kopenhagen 1913. — 3) Ellis u. Gardner, Proc. Roy. Soc. London 1912, **85**, 385. — 4) Gérard u. Verhaeghe, Journ. Pharm. et Chim. 1911, (7) **3**, 385. — 5) Havers, D. Arch. klin. Med. 1914, **115**, 267. — 6) Daniel-Brunet u. Rolland, 1911, **153**, 900. — 7) Windaus, Ztschr. f. physiol. Chem. 1910, **65**, 110. — 8) Wacker, Hueck u. Köhler, Arch. exper. Pathol. 1913, **71**, 373. — 9) Fourneau u. Piettre, Bull. Soc. chim. France 1912, (4) **9**, 805. — 10) Corper, Journ. Biol. Chem. 1912, **11**, 37. — 11) Kutanin, Inaug. Diss. Berlin, 1910. — 12) Mary Rosenheim, Bioch. Journ. 1914, **8**, 82.

Am ärmsten an Cholesterinestern sind ebenfalls die Muskeln, dann das Gehirn und die Leber, am reichsten die Nieren, Nebennieren, ganz besonders in der Rinde und die Geschlechtsdrüsen. Während die Veresterung des aufgenommenen Cholesterins schon beim Hindurchpassieren durch das Darmepithel stattfindet, findet die Verseifung der Cholesterinester in der Leber statt.

Die Leber scheint überhaupt neben der Darmschleimhaut das wichtigste Organ für die Umwandlung der Cholesterinverbindungen zu sein, denn in diesem Organ werden auch die im Blut vorhandenen Oxy- und Polyoxycholesterine aus dem Blute entfernt und nach Lifschütz'[1]) Behauptung wahrscheinlich in Gallensäuren übergeführt. Außerdem entstehen aber dabei auch Substanzen, die direkt keine Cholesterinreaktion, wohl aber nach einer leichten Oxydation die typische Oxycholesterinreaktion geben. Diese Verbindungen, die etwa die Hälfte des Unverseifbaren im Gallenwachs ausmachen, verhalten sich in dieser Hinsicht genau wie die Gallensäuren.

Auf diesem Wege gelang es Windaus[2]) dann, Cholesterin in Koprosterin zu überführen. Reduziert man Cholesterin mit Wasserstoff und Nickel bei 200°, so entsteht ein Gemisch von verschiedenen hydrierten Cholesterinen, das besonders β-Cholestanol und Pseudokoprosterin, aber auch ε-Cholestanol enthält. Das β-Cholestanol läßt sich durch Digitonin abscheiden; der Rest wird mit Natriumamylat gekocht, wobei ε-Cholestanol zu etwa 90 % in β-Cholestanol, das Pseudokoprosterin aber zu nur etwa 10 % in Koprosterin umgelagert wird. Diese beiden Umsetzungsprodukte können wieder durch Digitonin entfernt werden, und durch Wiederholung erhält man schließlich als Endprodukt praktisch reines Pseudokoprosterin, das beim Erhitzen mit Natriumaethylat und Alkohol im Autoklaven auf 180° über 20 % Ausbeute an Koprosterin gibt.

181. Darmwachs.

Ein besonderes Interesse verdient das im Kot vorkommende Wachs. Der Kot enthält für gewöhnlich kaum Spuren von Fetten; sie sind alle im Darm gespalten worden. Dagegen findet man bisweilen im Kot Spuren von hochmolekularen Fettsäuren und stets Cholesterinkörper. Bondzynski und Humnicki[3]) haben zuerst gezeigt, daß diese Cholesterinkörper normalerweise nicht aus Gallencholesterin bestehen (Gallencholesterin konnten sie nur im Kot von hungernden Hunden nachweisen), sondern davon verschieden ist und zwar, daß hierbei auch noch ein Unterschied zwischen Fleisch- oder Allfressern und Pflanzenfressern besteht. Im Kote der Carni- und Omnivoren, also auch beim Menschen fanden sie das Dihydrocholesterin, das sie Koprosterin ($C_{27}H_{48}O$) nannten, während sie statt dessen bei den Herbivoren einen noch stärker hydrierten Cholesterinkörper, das Hipposterin $C_{27}H_{56}O$ oder $C_{27}H_{54}O$ isolierten.

---

1) Lifschütz, Ztschr. f. physiol. Chem. 1914, **91**, 309. — 2) Windaus, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1916, 92; Ber. 1916, **49**, 1724. — 3) Bondzynski u. Humnicki, Ztschr. f. physiol. Chem. 1896, **22**, 396; 1897, **23**, 263; 1898, **24**, 395; Austin Flint hatte schon 1862 einen ähnlichen, wahrscheinlich mit dem Koprosterin identischen Körper Sterkorin aus dem menschlichen Fäzes isoliert und beschrieben (Ztschr. f. physiol. Chem. 1897, **23**, 363). —

Das Koprosterin $C_{27}H_{48}O$ kristallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, die nach Bondzynski und Humnicki bei 95°—96°, nach Hausmann[1]) schon bei 89°—90° schmelzen sollen. Es ist in kaltem, absolutem Alkohol ziemlich leicht, in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther sehr leicht löslich. Die ätherische Lösung (1,581 g in 12 ccm Äther) ist im Gegensatz zum Cholesterin rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +24°$. Es addiert kein Brom und gibt bei der Liebermannschen Cholesterinreaktion erst blaue, dann allmählich grüne Lösung, die nach Darmstädter und Lifschütz[2]) dasselbe Absorptionsspektrum wie Cholesterin zeigt. Die Lösung in Chloroform gibt mit Schwefelsäure erst allmählich eine gelblich-orangerote Färbung, die schließlich in dunkelrot übergeht. Es ist im Kot in veresterter Form vorhanden.

Das Hipposterin oder Hippokoprosterin sollte nach Bondzynski und Humnicki[3]) nach der Formel $C_{27}H_{54}O$ oder $C_{27}H_{56}O$ zusammengesetzt sein und aus Alkohol in mikroskopischen, stern- oder rosettenförmig gruppierten Nädelchen vom Schmp. 74°—75° kristallisieren. Es ist schwach rechtsdrehend, unlöslich in Wasser und Alkalien, aber leicht in Alkohol löslich. Benzin löst nur 0,32 Teile bei 16°. Es addiert ebensowenig wie das Koprosterin Brom, gibt jedoch die Liebermannsche Reaktion, wobei die Lösung erst violett, dann grün wird. Charles Dorée und Gardner[4]) geben dagegen den Schmp. zu 78,5°—79,5° an und sagen, daß das Hipposterin keine von den für Cholesterine sonst so charakteristischen Farbenreaktionen gibt. Gittelmacher-Wilenko[5]) endlich will sogar zwei Hipposterine gefunden haben, die vergesellschaftet vorkommen und durch ihre Löslichkeit in 97 %igem Alkohol getrennt werden können: das in diesem Lösungsmittel leicht lösliche α-Hipposterin kristallisiert aus der konzentrierten Alkohollösung in feinen, rhombischen Täfelchen, die in trockenem Zustande seidenglänzende, wachsweiche Schuppen bilden, bei 66°—67° schmelzen, sowohl die Salkowskische wie die Liebermannsche Reaktion, wenn auch nicht sehr stark geben und optisch inaktiv sind. Das schwerlösliche β-Hipposterin löst sich in siedendem Alkohol; beim Erkalten gesteht die Lösung zu einer Gallerte aus mikroskopischen Nadeln, die beim Trocknen harte, leicht zerreißbare Bröckelchen ohne kristallinische Struktur geben und in Alkohol, Äther und Chloroform schwerer als die α-Verbindung löslich sind, ebenfalls sowohl die Salkowskische wie die Liebermannsche Reaktion geben und schon bei 56° schmelzen. Die Benzollösung der β-Verbindung zeigt schwache Rechtsdrehung. Hans Fischer[6]) bestätigte die von Bondzynski und Humnicki aufgestellte Formel, er konnte durch wiederholtes Umkristallisieren aus Aceton den Schmp. auf 112°—116° (korr.) hinaufdrücken; das Präparat zeigte dann das $[\alpha]_D^{20} = +24,53°$ (0,0895 g in absol. Alkohol zu 3,4865 g gelöst) und gab ein Monobromacetat, Schmp. 115°—123°.

Zusammensetzung.

Wie man sieht, ist unser Wissen über diese Körper sehr mangelhaft! Alle einander widersprechenden Tatsachen lassen sich jedoch sehr leicht damit erklären, daß

1) Hausmann, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1905, **6**, 567. — 2) Darmstädter u. Lifschütz, Ber. 1898, **31**, 98. — 3) Bondzynski u. Humnicki, Ztschr. f. physiol. Chem. 1896, **22**, 409. — 4) Charles Dorée u. J. A. Gardner, Proceed. of Royal. Soc., London 1908, [B], **80**, 212. — 5) Gittelmacher-Wilenko, Anz. d. Akad. d. Wiss., Krakau, 1906, S. 20; Chem. Centralbl. 1906, **77**, II, 1242; vgl. Humnicki, Chem. Centralbl. 1899, **70**, I, 369. — 6) Fischer, Ztschr. f. physiol. Chem. 1911, **73**, 204.

niemand bis jetzt das reine Koprosterin oder Hipposterin in Händen gehabt hat. Bei der Darstellung haben alle das Verfahren von Bondzynski und Humnicki angenommen, wonach das Ätherextrakt aus dem Kote mit Natriumalkoholat einfach durch 24stündiges Stehen in der Kälte verseift werden soll. Wie aber schon beim Wollfett gesagt wurde, hat Herbig nachgewiesen, daß die Cholesterinester hierbei nur zum Teil verseift werden; die von allen Untersuchern erhaltenen Substanzen sind also Gemische aus den freien Alkoholen mit größeren oder kleineren Estermengen gewesen. Tatsächlich stimmt auch keine von den Beleganalysen gut mit den berechneten Werten überein; Gittelmacher-Wilenkos Daten weisen sogar unzweideutig auf einen Estergehalt des Präparates hin:

Tabelle 134. Elementaranalysen von Hipposterin.

	C	H	O
Gefunden für α-Hipposterin	82,49; 82,69	13,32; 13,46	4,19; 3,99
β-Hipposterin	82,48; 82,69	12,94; 13,17	4,58; 4,14
Berechnet für $C_{27}H_{56}O$	81,70	14,26	4,04
$C_{27}H_{54}O$	82,23	13,70	4,07
$C_{27}H_{52}O$	82,65	13,26	4,09
$C_{27}H_{50}O$	83,07	12,82	4,11
$C_{27}H_{53} \cdot O_2C_{18}H_{35}$	—	—	—
$C_{27}H_{53} \cdot O_2C_{18}H_{33}$ / $C_{27}H_{51} \cdot O_2C_{18}H_{35}$	81,96	13,18	4,86
$C_{27}H_{51} \cdot O_2C_{18}H_{33}$ / $C_{27}H_{49} \cdot O_2C_{18}H_{35}$	82,21	12,92	4,87
$C_{27}H_{49} \cdot O_2C_{18}H_{33}$ / $C_{27}H_{47} \cdot O_2C_{18}H_{35}$	82,46	12,65	4,89

Besonders wenn man in Betracht zieht, daß bei so hochmolekularen Stoffen gewöhnlich zu viel Wasserstoff gefunden wird, stimmen die gefundenen Werte am besten auf ein Gemisch von $C_{27}H_{52}O$ oder $C_{27}H_{50}O$ mit deren Palmitin- und Ölsäureestern überein.

Wenn das Cholesterin bei der Formel $C_{27}H_{46}O$ und ausgesprochener Alkoholnatur nur zwei Äthylenbindungen enthält[1]), so muß es drei vollkommen hydrierte kondensierte Benzolringe (oder Brückenbindungen) enthalten. Eine gesättigte Verbindung aus diesem Cholesterin würde die Zusammensetzung $C_{27}H_{50}O$ haben; vorausgesetzt, daß im Organismus keine Ringsprengung vorgekommen ist (die sehr unwahrscheinlich wäre!), wäre also dies die Zusammensetzung des Hipposterins.

In gleicher Weise paßt die gefundene Zusammensetzung des Koprosterins, C: 83,41, 83,34, 83,56; H: 12,24, 12,24, 12,21[2]), auf ein Gemisch von $C_{27}H_{48}O$ oder $C_{27}H_{50}O$ mit deren Palmitin oder Ölsäureestern. Da das Koprosterin kein Brom addiert, müßte bei der Zusammensetzung $C_{27}H_{48}O$ eine sterische Hinderung vorliegen, während bei der Zusammensetzung $C_{27}H_{50}O$ diese Tatsache dadurch erklärt wird, daß die Verbindung gesättigt ist. Gegen die Formel eines Dihydrocholesterins $C_{27}H_{48}O$ spricht, daß bei der oft ausgeführten Reduktion des Cholesterins mit Äthyl- oder Amylalkohol und Natrium keines der entstehenden Dihydrocholesterine mit dem Koprosterin identisch war[3]).

Den eifrigen Arbeiten von Windaus und seinen Schülern ist es in letzter Zeit gelungen, auch in dieser Frage Klarheit zu schaffen. Dorée und Gardner[4]) hatten schon 1908 beim Erhitzen von Koprosterin mit Natriumamylat ein Pseudokoprosterin erhalten, das sich von dem Darm-

1) Siehe die Arbeiten von Windaus, Ber. 1907, **40**, 3681; Willstätter u. Mayer, ebenda 1908, **41**, 2199; Langheld, ebenda 1908, **41**, 1023; Molinari u. Fenaroli, ebenda 1908, **41**, 2785. — 2) Bondzynski, Ber. 1896, **29**, 476. — 3) Siehe Neuberg u. Rauchwerger, Festschr. f. Salkowsky, Berlin 1904, S. 279; Diels u. Abderhalden, Ber. 1906, **39**, 884; Neuberg, ebenda 1906, **39**, 1158; Windaus, ebenda 1907, **40**, 2639. — 4) Dorée u. Gardner, Journ. chem. Soc. London 1908, **93**, 1630.

koprosterin nur dadurch unterschied, daß die sterische Lage der Hydroxylgruppe in den beiden Alkoholen verschieden war, denn sie lieferten beide bei der Oxydation dasselbe Keton. Nach den Versuchen von Windaus und Uibrig[1]) ist diese Reaktion jedoch umkehrbar, denn beim Erhitzen von reinem Pseudokoprosterin mit Natriumamylat erhielten sie wieder eine geringe Menge des ursprünglichen Koprosterins, das leicht von der Pseudoverbindung mittels Digitonin getrennt werden kann, da die Pseudoverbindung gar nicht mit diesem reagiert.

Entstehung des Darmwachses.

Sind diese Überlegungen richtig, so würde beiden Substanzen dieselbe Zusammensetzung $C_{27}H_{50}O$ zukommen, und zwischen ihnen wäre wohl derselbe Unterschied wie zwischen Cholesterin und Phytosterin. Hieraus ließen sich dann zwei wichtige Schlüsse ziehen: 1. Das Koprosterin stammt aus dem tierischen Cholesterin und das Hipposterin aus dem pflanzlichen Phytosterin. Hiermit stimmt der Fundort der beiden Substanzen überein. 2. Da das Gallencholesterin bei allen Tieren dasselbe ist, so muß das Hipposterin unter allen Umständen noch Koprosterin enthalten, ob die im Darmkanal eingeführten Cholesterinkörper ganz oder teilweise resorbiert und dann wieder ausgeschieden worden sind, oder ob sie überhaupt nicht resorbiert, sondern nur im Darm reduziert werden, ist dabei ganz gleichgültig.

Allerdings gibt es auch noch eine Annahme, die sehr wohl möglich sein kann, daß nämlich alle Cholesterinkörper vom Verdauungstraktus resorbiert werden, und daß das verbrauchte Cholesterin dann, ähnlich wie die Kalkseifen usw., durch die Schleimhäute des Mastdarms ausgeschieden wird, wobei es bei den Carnivoren und Omnivoren zu Koprosterin, bei den Herbivoren zu Hipposterin reduziert wird. Gegen diese Annahme spricht aber die wichtige Tatsache, daß sonst in keinem Organ ein Unterschied zwischen dem Cholesterin der verschiedenen Tierarten gefunden worden ist, vielmehr findet man überall nur das Gallencholesterin. Dagegen spricht weiter, daß nach Bondzynski und Humnicki bei Einnahme von Cholesterin die im Menschenkot wiedergefundene Menge Koprosterin ungefähr der Menge des eingeführten und des durch die Galle ausgeschiedenen Cholesterins entspricht. Zu demselben Resultate kam auch Austin Flint, während Dorée und Gardner sowohl bei Pflanzenfressern[2]) und Fleischfressern[3]) etwas weniger Reduktionsprodukte in dem Fäzes fanden, als dem Gehalt der Galle an Cholesterin entspricht, weshalb sie eine geringe Resorption des Gallencholesterins zusammen mit den Salzen der Gallensäuren als wahrscheinlich annehmen. Endlich hat Levites[4]) nachgewiesen, daß Cholesterin wenigstens vom Hunde nicht resorbiert wird.

Vgl. oben S. 726 die Befunde von Klein und Magnus-Levy, J. Mueller, v. Fekete, Wacker und Hueck.

Neueste Versuche von Gardener mit Ellis[5]) und Fraser[6]) deuten jedoch alle darauf, daß die Cholesterine resorbiert werden, wobei das Phytosterin jedoch in Gallencholesterin umgewandelt werden soll. Da das Blut für gewöhnlich sehr genau seinen bestimmten Cholesteringehalt festhält, wird das überschüssig eingeführte Cholesterin sofort durch die Darmschleimhäute, und zwar als Koprosterin quantitativ wieder ausgeschieden. Damit steht auch im Einklang, daß R. Boehm[7]) im Inhalt eines, 14 Jahre lang aus dem Zusammenhang mit dem übrigen Darmtraktus ausgeschalteten Teils des Ileums 33 % Ätherlösliches von Trockensubstanz fand und daraus mehrere Gramm „Dihydrocholesterin" isolieren konnte.

Zum Schluß sei nochmals hervorgehoben, daß die Cholesterinkörper im Kot wenigstens zum Teil als Ester vorhanden sind, und daß sowohl im

1) Windaus u. Uibrig, Ber. 1915, **48**, 857. — 2) Dorée u. Gardner, Proceed. of the Royal Soc. London 1908, **80**, [B], 226. — 3) Dorée u. Gardner, ebenda S. 239. — 4) S. Levites, Ztschr. f. physiol. Chem. 1908, **57**, 46. — 5) Ellis u. Gardener, Roy. Soc. London 1912, **85**, [B], 385; 1912, **86**, [B], 13. — 6) Fraser u. Gardener, Proc. ebenda 1910, **82**, [B], 559. — 7) R. Boehm, Bioch. Ztschr. 1911, **33**, 474.

Kot von hungernden Tieren wie im Kindspech[1]) (Mekonium) kein hydriertes, sondern nur gewöhnliches Gallencholesterin gefunden worden ist. Dies wäre vielleicht noch ein Beweis mehr, daß die hydrierten Cholesterine keine Ausscheidungsprodukte der Schleimhäute, sondern Produkte der beim Verdauungsprozeß stattfindenden Fäulnis sind. Es ist jedoch nicht gelungen, bei der Fäulnis in vitro das Cholesterin in Koprosterin zu überführen[2]).

182. Leichenwachs

Ob das Leichenwachs (Adipocire) wirklich zu den Wachsarten gehört, ist noch nicht zu entscheiden. Es bildet sich, wenn Leichen in sehr nassem Erdreich oder unter Wasser lange Zeit liegen bleiben. Nach den Untersuchungen von J. Kratter[3]) bildet es sich hauptsächlich in der Muskulatur, wobei weder aus fettfreien Muskeln noch aus reinem Fibrin Leichenwachs entstehen kann. Die Bildung ist also auf Zersetzung der Körperfette zurückzuführen. Zu demselben Resultat kamen auf experimentellem Wege auch Mita[4]), Schmelck[5]) und Schütze[6]). Das Wachs ist außen von anhaftenden, humusartigen Substanzen dunkelbraun gefärbt, innen jedoch gelblichweiß bis weiß, ist hart und bröckelig und überzieht die Körperteile mit einer Schutzhülle, unter der sie allmählich mumifizieren.

Als Übergang zu dem wirklichen Leichenwachs kann man die von Issoglio[7]) in zehn Jahre alten Leichen um die Knochenteile gefundenen spärlichen Muskelreste betrachten. Diese hatten ein opakes Aussehen, ungefähr wie in Öl konservierte Fische, waren weißgrau bis rosa, von nicht unangenehmem Geruch und wachsartiger Konsistenz und enthielten teilweise noch lebende Larven. Die Sehnen waren noch deutlich zu erkennen. Die Masse, die auch bei mehrmonatigem Aufbewahren bei 37° keine Veränderung erlitt, enthielt 47,69 % Wasser, 41,59 % Ätherlösliches und 10,72 % Unlösliches; das letztere bestand hauptsächlich aus Albuminoiden und Seifen. Die Ätherlösung enthielt 31,80 % freie Stearinsäure und etwas Calciumstearat.

Die ersten Untersuchungen von Leichenwachs[8]) haben nur konstatieren können, daß es in der Hauptsache aus freien Fettsäuren bestand. Ebert[9]), der es genauer untersuchte, fand neben freien Fettsäuren noch deren Salze mit Kalk und Ammoniak. Er trennte die Säuren durch fraktioniertes Fällen mit Magnesiumacetat und fand so neben Palmitinsäure, die die Hauptmenge ausmachte, noch Margarinsäure, also wohl ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure. In der Mutterlauge wurden die durch Magnesiumacetat nicht fällbaren Säuren mit Bleiacetat niedergeschlagen: sie sollen aus Oxymargarinsäure bestehen, während eine qualitative Prüfung auf Ölsäure negativ ausfiel. In neuester Zeit hat Tarugi[10]) das Leichenwachs wieder eingehend untersucht. Er fand außer Palmitinsäure noch Stearinsäure und deren Oxysäuren,

---

1) Bondzynski u. Humnicki, Ztschr. f. physiol. Chem. 1896, **22**, 396; Austin Flint, ebenda 1897, **23**, 363. — 2) Bondzynski u. Humnicki, l. c. — 3) J. Kratter, Ztschr. f. Biol. 1880, **16**, 455; Journ. f. Tierchemie 1881, **21**, 45. — 4) Mita, Dtsch. med. Wochenschr. 1909, **35**, 376. — 5) Schmelck, Chem.-Ztg. 1898, **22**, 163. — 6) Schütze, Arch. f. Hyg. 1912, **76**, 116. — 7) Issoglio, Giorn. Farm. e Chim. 1916, **65**, 361. — 8) Wetherill, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chem. 1855, S. 517; Gregory, Ann. **61**, 361. — 9) Ebert, Ber. 1875, **8**, 775. — 10) Tarugi, Gazz. chim. ital. 1905, **34**, II, 469.

sowie Ölsäure und Kalk- und Ammoniaksalze dieser Säuren. Weiter soll es noch eine Verbindung von Palmitinsäure mit Keratin enthalten.

Eine sehr ausführliche Untersuchung verdanken wir Ruttan und Marshall[1]), die in einem etwa 45—47 Jahre in feuchtem Boden vergraben gewesenen Schwein eine große Menge Leichenwachs fanden. In Petroläther vom Kp. 22° lösten sich 78,3 %, die in der Hauptsache aus Palmitinsäure mit wenig Stearin- und Ölsäure bestanden. Außerdem wurden 1,37 % Neutralfett, 5,24 % ungesättigte Säuren, darunter eine flüssige, nicht zu bestimmende Säure, und schließlich eine nicht verseifbare, in Alkohol fast unlösliche, neutrale Substanz gefunden. Diese kristallisierte in rhombischen, lanzenförmig zugespitzten Blättchen, Schmp. 64,5°, die optisch inaktiv waren. Die Identifizierung dieser Substanz war wegen der geringen Menge unmöglich, sie gab jedoch keine Cholesterinreaktion. Der nicht in Petroläther, aber in Äther lösliche Rückstand betrug 15,8 % der ursprünglichen Masse. Hieraus konnten zwei gut charakterisierte Säuren isoliert werden: die eine, vom Schmp. 84,5°, scheint mit der 1-Oxystearinsäure identisch zu sein, die andere, vom Schmp. 78,5°, scheint die bisher nicht beschriebene Θ-Monooxystearinsäure zu sein. Aus der Untersuchung geht hervor, daß das Leichenwachs nur ein Rest des ursprünglichen Körperfettes zu sein scheint. Das Eiweiß ist ganz verschwunden, ebenso die niederen Fette, die höheren Fette sind verseift und das Glyzerin ist verschwunden. Die freien Fettsäuren haben zum Teil Seifen gebildet, zum Teil sind sie, wenn sie ursprünglich ungesättigt waren, durch Wasseranlagerung in gesättigte Oxysäuren verwandelt worden. Immerhin scheint diese Umwandlung des Körperfettes noch lange nicht abgeschlossen gewesen zu sein, wahrscheinlich weil die Fettmassen zu groß gewesen sind.

W. Müller[2]) hat durch Versuche bestätigen können, daß das Leichenwachs wenigstens der Hauptsache nach aus dem Körperfett stammt, und daß ein größerer Fettgehalt der Leichenteile die Bildung der Adipocire begünstigt.

Wie wir ja wissen, gehören die Cholesterinwachse zu den beständigsten von allen Fettkörpern (s. S. 443), es wäre also mehr als sonderbar, wenn sie nicht im Leichenwachs vertreten wären. Wahrscheinlich wird die von Tarugi angenommene Palmitinsäurekeratinverbindung genau wie Stickers Eleïdin (Cholesterineiweiß, s. S. 721) einfach ein Palmitinsäureester mit einem Cholesterinkörper, vielleicht mit Koprosterin gewesen sein. Zum Schluß sei betont, daß die Zusammensetzung je nach dem Alter des Präparats wechseln wird, in alten Präparaten wird die Ölsäure und ihre Homologe durch Wasseraddition wohl vollkommen in Oxysäuren übergeführt sein, wodurch sich der Befund von Ebert erklären würde.

Physiologische Bedeutung.

Über die physiologische Bedeutung der Wachsarten im Menschen- und Tierkörper können wir nur Vermutungen aussprechen. Die außerordentliche Häufigkeit dieser Wachse im Organismus (nur in Sehnen und

1) Ruttan u. Marshall, Journ. biolog. Chem. 1917, **29**, 319. — 2) W. Müller, Viertelj.-Schr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 1915 (3), **50**, 251.

Subkutis konnte Buzzi[1]) kein Cholesterin nachweisen) spricht jedenfalls dafür, daß nicht nur eine Funktion in Frage kommt.

Austin Flint[2]) will gefunden haben, daß das vom Gehirn kommende Blut cholesterinreicher als das dahingehende sei, und spricht auch von Umsetzungen im Nervengewebe (Nervenscheiden), wobei Cholesterine entstehen sollen. Dagegen wissen wir ja, daß das Cholesterin mit Sicherheit auf zwei Wegen wieder ausgeschieden wird: durch die Leber und durch die Knäueldrüsen. Dies würde dahin zu deuten sein, daß das Cholesterin ein Produkt der Nervenarbeit sei, das in ziemlich großen Mengen entsteht, aber wie und weshalb es entsteht, ist noch ein absolutes Geheimnis.

Eine zweite Funktion ist mit Sicherheit bekannt: die des Einfettens und Geschmeidighaltens der Hornhaut, und vielleicht dient es auch in den anderen Geweben wie in den Aderwandungen usw. ähnlichen Zwecken.

Eine dritte Funktion ist vielleicht als Transportmittel: wie wir wissen, enthält das Blut etwa 0,4 % Cholesterinwachse, teils in den Zellenwandungen der roten Blutkörperchen verteilt, teils als Pseudolösung (Emulsion) im Serum. Wir wissen ja auch, daß die Cholesterinfette eine Menge Substanzen in Lösung halten können, die in Wasser oder alkalischen Lösungen unlöslich sind; es ist also sehr wohl anzunehmen, daß das Blutwachs gerade als Träger, als Transportmittel für Stoffe dient, die sonst im wässerig-alkalischen Blutserum unlöslich sein würden.

Über die Rolle der Cholesterinester und anderer Lipoiden beim Zustandekommen der Blutgerinnung, siehe Bordet und Delange[3]).

Weiter ist das freie Cholesterin mit Sicherheit ein Schutzmittel gegen die Hämolyse. Welche Rolle die Cholesterinesterproteïde spielen, ob sie aktive Funktionen besitzen oder einfache Abbauprodukte der Nerventätigkeit sind, wissen wir nicht; das letztere ist angesichts ihrer relativ großen Menge und ihres reichlichen Vorkommens im Gehirn wohl kaum anzunehmen.

Zum Schluß haben wir die erwiesenen zellösenden Eigenschaften der Cholesterinwachse in Rechnung zu ziehen. Schon beim Bakterienwachs (S. 475) wurde darauf hingewiesen, daß diesem außerordentlich starke bakteriolytische Eigenschaften innewohnen und dasselbe ist schon oft vom Fett mancher tierischen Organe gesagt worden. Landsteiner und Ehrlich[4]) haben so in letzter Zeit nachgewiesen, daß das Fett der Ovarien und der Milz, das nur Spuren Cholesterine enthält, immer noch eine deutliche Entwicklungshemmung im Wachstum pathogener Bakterien hervorruft. Das rote Knochenmark dagegen, das sehr reich an Cholesterinwachsen ist, zeigte bei diesen Versuchen eine entwicklungshemmende Kraft, die der von der Pyozyanase, diesem Bakteriolyten par excellence gleichkommt und fast desinfizierend genannt werden könnte. Eine Nutzanwendung dieser Eigenschaft der Cholesterinwachse liegt auf der Hand: die menschliche Haut bietet mit

---

1) Buzzi, Monatsh. f. prakt. Dermatol. 1889, **8**, 1. — 2) Austin Flint, l. c. — 3) Bordet u. Delange, Arch. f. exp. Pathol. 1913, **71**, 295. — 4) Landsteiner u. Ehrlich, Centralbl. f. Bakteriol. usw. 1908, **45**, Orig., 247. Auch aus Rinder- oder Schweinsgalle wollen Gérard u. Lemoine ein cholesterinhaltiges Heilmittel und zwar durch Extraktion mit Petroläther gewinnen (Bull. gén de Thérap. 1908, **155**, 253; Chem.-Ztg. 1908, **32**, Rep. 183). Das Extrakt, das gegen Tuberkulose benutzt werden soll, bildet eine gelbbraune Masse, die allmählich erstarrt und neben Lezithinen, Ölen und stickstoffhaltigen, ätherunlöslichen Substanzen nicht weniger als 51—63 % Cholesterin enthält.

ihren Schweißabsonderungen einen idealen Nährboden für Bakterien und besonders bei unsauberen Personen muß man sich wundern, daß die Haut, namentlich in Winkeln, wie den Armhöhlen usw., nicht einfach von Bakterien weggefressen wird. Die Hautkrankheiten werden jedoch bei diesen Personen gewöhnlich nur durch höher organisierte Lebewesen verursacht; erst nachdem so schon Bresche in die Haut gelegt ist, treten dann Eiterbakterien usw. dazu. Die Erklärung hierfür ist jedenfalls in den die Hornhaut durchsetzenden Cholesterinwachsen zu suchen, die die Entwicklung von Bakterien in der Hornhaut durch ihre bakteriolytischen Eigenschaften verhindern, gegen höhere Pilze usw. dagegen machtlos sind. Wird die feine Emulgierung der Cholesterinkörper durch Säuren aufgehoben, z. B. bei unsauberen Schweißfüßen, so erlischt ihre Wirkung und durch die Wirksamkeit von Säuren und Bakterien entstehen dann rasch die bekannten Hautkorrosionen. Diese Wirkung auf die kleinsten Lebewesen haben wir wahrscheinlich so zu erklären, daß die Cholesterinkörper, die ja sehr starke Oberflächenanziehung besitzen[1]), die kleinen Zellen mit einer dünnen Schicht überziehen und so die Osmose verhindern; als Folge davon tritt dann Selbstverdauung und Autolyse der Bakterien ein.

183. Ambra.

(Ambergis, Ambre gris.)

Die graue Ambra, die bekannte, wertvolle Grundlage für Parfümmischungen wird in den Tropen auf dem Meere schwimmend oder aufgeworfen an den Küsten von Sumatra, den Molukken, Madagaskar, Südamerika, China, Japan und Koromandel gefunden. Außerdem hat man sie im Magen von sehr gierigen Fischen (Haifischen usw.) gefunden, die alles ohne Unterschied verschlingen. Über die Entstehung weiß man nichts Sicheres, angeblich soll sie eine Art Gallen- oder Darmstein der Pottwale (*Physeter macrocephalus*) sein; für das letztere spricht das häufige Vorkommen von Sepiaschnäbeln in der Ambra. Sie bildet unregelmäßig geformte, hellgraue bis graublaue, wachsähnliche Massen, die im frischen Zustande noch weich sind, bald aber erhärten und pulverisierbar werden. Sie enthalten etwa 13 % „wohlriechendes" Öl (eigentlich könnte höchstens ein sehr verdorbener Geschmack es wohlriechend nennen!) und als Hauptmasse einen wachsartigen Körper, von Pelletier[2]) Ambraïn genannt. Das Ambraïn wird durch Auskochen mit Alkohol ausgezogen und kristallisiert beim Erkalten der Lösung in feinen Nadeln aus, die bei 36° schmelzen. Pelletier hat das Ambraïn als Cholesterinkörper angesprochen, wahrscheinlich besteht es aus einem Gemisch von Cholesterinestern. Riban[3]) hat Ambraïn, das sich bei jahrelangem Stehen einer Tinktur in Nadeln ausgeschieden hatte, näher untersucht: $(C_{23}H_{40}O)x$, Schmp. 82°, destilliert im Vakuum bei 180° unter Zersetzung und Ölbildung, gibt ein Oktobromid $C_{23}H_{32}OBr_8$ und ein Pentachlorid $C_{23}H_{35}Cl_5O$. Es war optisch inaktiv.

184. Bombyxwachs.

Bei den Pflanzenwachsen sahen wir, daß das Cholesterin bei den tiefst stehenden Pflanzen (Algen, Pilzen, Spaltpilzen und Hefen) durch homologe Alkohole ersetzt war, und dasselbe Verhältnis finden wir bei den Tieren

---

1) Sie „befeuchten" ja Quecksilber, feuchtes Glas usw. — 2) Pelletier, Ann. **6**, 25. — 3) Riban, Chem.-Ztg. 1912, **36**. 1241; Compt. rend. 1912, **154**, 1729.

wieder. Während sonst im höheren Tierreich das Gallencholesterin als Wachsbildner vorherrscht, haben Menozzi und Moreschi[1]) aus den Puppen des Seidenspinners statt dessen ein neues tierisches Cholesterin nachgewiesen, und bei den noch viel tiefer stehenden Spongien (s. unten) wurde ebenfalls ein neues Cholesterin gefunden.

Durch Extraktion der bei niederer Temperatur getrockneten Puppen des Seidenspinners mit Äther wurde ein zum Teil erstarrendes, fluoreszierendes Rohprodukt erhalten, das offenbar aus einem Wachsfettgemenge bestand. Beim Verseifen und bei der Extraktion der Seife mit Äther resultierten etwa 10 % Unverseifbares, woraus Menozzi und Moreschi vier verschiedene Substanzen isolieren konnten. Die zwei, die etwa die Hälfte des Unverseifbaren ausmachten, blieben bei der Behandlung des Unverseifbaren mit 70 %igem Alkohol in der Wärme als schweres, unlösliches Öl zurück. Das Öl bestand aus zwei Kohlenwasserstoffen(!?); die Hauptmenge kristallisierte aus Äther in Blättchen, die bei 62,5° schmolzen und unter 15 mm Druck bei 270° siedeten. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{28}H_{58}$ (gefundenes Mol.-Gew. = 393 statt 394,58). In der Ätherlösung blieb ein zweiter Kohlenwasserstoff vom Schmp. 41°—42°, den die Verfasser auch zur Methanreihe rechnen wollen.

Beim Erkalten kristallisierten aus der Lösung des Unverseifbaren zuerst kleinere Mengen einer noch nicht in ihrer Natur aufgeklärten Substanz aus, während in der Lösung der neue Cholesterinkörper, das Bombicesterin $C_{26}H_{43}OH + 1\,aq$ zurückblieb. Diese neue Verbindung kristallisierte in anscheinend monoklinen, weniger wahrscheinlich trimetrischen Kristallen, die bei 148° schmolzen und optisch aktiv waren: $[\alpha]_D^{15} = -34°$. Ob hier eine einheitliche Verbindung vorliegt, erscheint den Verfassern selbst fraglich, da das Dibromacetat sich in zwei Verbindungen zerlegen ließ, wovon die leichter lösliche bei 129°, die schwerer lösliche bei 114° schmolz. Die anderen dargestellten Derivate zeigten jedoch einheitliche Schmelzpunkte:

Dibromprodukt (kleine Nadeln)		Schmp. 111°
Formiat (Blättchen),	$[\alpha]_D^{17,5} = -47°$	„ 101°
Acetat „	$[\alpha]_D^{17,5} = -42,7°$	„ 129°
Benzoat „	$[\alpha]_D^{20} = -14,63°$	flüssige Kristalle[2])
Salicylat		Schmp. 179°—180°,

Das Bombicesterin gibt nach Ottolenghi[3]) die Reaktion nach Neuberg-Rauchwerger.

Nach einer neueren Mitteilung[4]) enthält das Bombicesterin noch 13 bis 14 % gewöhnliches Cholesterin. Durch Hydrieren der ätherischen Bombicesterinlösung in Gegenwart von Platinschwarz erhält man ein Dihydrobombicesterin, Schmp. 134°, $[\alpha]_D^{19} = +19,11°$, das Brom nicht entfärbt und mit Acetanhydrid ein Acetat, Schmp. 128°, $[\alpha]_D^{27} = +13,45°$ gibt; beim

1) Menozzi u. Moreschi, Atti de real. Accad. dei Lincei, Roma 1908, [5], **17**, 95, 100. — 2) Über flüssige Kristalle bei den Cholesterinen, siehe Gaubert, Compt. rend. 1908, **147**, 498. — 3) Ottolenghi, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 1906, [5], **15**, I, 44. — 4) Menozzi u. Moreschi, ebenda 1910, [5], **19**, I, 126.

Verseifen des Acetates wurde das Dihydrobombicesterin unverändert zurück gewonnen.

185. Echinodermenwachs.

Kossel und Edlbacher[1]) haben aus den Blinddärmen und Testikeln von *Astrospecten aurantiacus* einen wachsartigen Körper isoliert, der beim Verseifen zwei neue Cholesterine ergab. Das Stellasterin $C_{27}H_{44}O$ Schmp. 149°—150°, ist in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem gewöhnlichen Cholesterin sehr ähnlich. Es gibt sehr leicht ein Digitonid, die Liebermann-Burchardsche Reaktion schneller und intensiver als das gewöhnliche Cholesterin, aber die Salkowskische Reaktion nur gelbrot. Das Stellasterin gab kein Bromid. Das Acetat, Schmp. 176°—177°, ist sehr wenig löslich in kaltem Alkohol; das Benzoat schmilzt bei 100° trüb, um bei 125° plötzlich klar zu werden. Das Astrol schied sich erst nach dreitägigem Stehen der Alkohollösung als kristallinisches Digitonid aus. Dieser Alkohol, $C_{23}H_{48}O_3$, Schmp. 71°, ist in Alkohol leichter als Cholesterin löslich; sehr leicht löslich in Äther und Pyridin und gibt weder Liebermanns noch Salkowskis Reaktion. Er kristallisiert aus Alkohol in gebogenen Nadeln und gibt ein Acetat von niedrigem Schmelzpunkt.

Dorée[2]) erhielt aus *Asterias rubens* ebenfalls verschiedene cholesterinartige Körper, die jedoch nicht näher untersucht wurden.

186. Spongienwachs.

Bei seinen Arbeiten über die Physiologie der niedrigst stehenden Tierklasse, der Schwammtiere (*Porifera,* Spongien), speziell über die bei diesen Tieren verbreiteten Farbstoffe, fand Krukenberg[3]) bei *Suberites domuncula, massa* und *lobata,* daß das Fett dieser Tiere nur sehr wenig Glyzeride enthält und hauptsächlich aus Cholesterin oder wenigstens einem diesem nahestehenden Körper besteht. Auch Cotte fand bei diesen Kieselschwämmen des Mittelmeeres einen Cholesterinkörper, von dem er in Übereinstimmung mit Krukenberg annimmt, daß er durch Umwandlung des färbenden Lipochroms (Tetronerythrin) im Sonnenlicht entstehe.

M. Henze[4]) hat die Frage in neuerer Zeit wieder bearbeitet und ist dabei zu etwas anderen Resultaten gekommen. Zwar fand er ebenfalls einen Cholesterinkörper; dieser stellte sich jedoch als ein neues Homologes des Gallencholesterins heraus und steht anscheinend in keinen Beziehungen zu dem Lipochrom. Durch Extraktion des an der Luft getrockneten Suberites domuncula mit absolutem Alkohol und Äther wurde ein Gemenge von Fett, Cholesterinwachs und Lipochrom erhalten. Durch Verseifen der so erhaltenen, rotbraunen, butterähnlichen Masse mit Natriumäthylat, Fällen mit Chlorcalcium und Extrahieren des getrockneten Niederschlags mit Aceton wurde ein Gemisch von dem neuen Cholesterinkörper und Lipochrom erhalten; bei genügender Konzentration der Acetonlösung kristallisierte das Cholesterin aus, während das Lipochrom in der Mutterlauge gelöst blieb. Das Spongosterin, wie Henze den neuen Körper nennt, hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{48}O + aq$, und bildet nach Umkristallisation aus Methyl- und Äthylalkohol weiße, fett-

1) Kossel u. Edlbacher, Ztschr. f. physiol. Chem. 1915, **94**, 264. — 2) Dorée, Biochem. Journ. 1909, **4**, 86. — 3) Krukenberg, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1879, **17**, 705; Jahresb. üb. d. Fortschritte d. Tier-Chemie 1879, **9**, 268. — 4) M. Henze, Ztschr. f. physiol. Chem. 1904, **41**, 109; 1908, **55**, 427.

glänzende Täfelchen, deren Schmp. 123°—124° auch nach Acetylieren, Umkristallisieren und Regenerieren des Alkohols konstant blieb. Bei der Behandlung mit Brom tritt nur Substitution ein, weshalb Henze es als eine gesättigte Verbindung betrachtet; die Bromverbindung konnte nicht rein dargestellt werden. Das Spongosterin ist optisch aktiv $[\alpha]_D^{25} = -19{,}59^0$ ($l = 200$ mm, $c = 1{,}1714$ g in 25 ccm Chloroform, $\alpha = -1{,}68^0$). Die Substanz gibt die Salkowskische Cholesterinreaktion, jedoch erst allmählich und nur mit unschön rotem Farbenton; auch die Liebermann-Bouchardsche Probe fiel positiv, die Obermüllersche jedoch negativ aus. Von charakteristischen Verbindungen wurde das Acetat (große perlmutterglänzende Blättchen, Schmp. 124,5°), Propionat (Schmp. 135°—136°), Benzoat (rechteckige Täfelchen, Schmp. 128°) und Monobromacetat (weiße, dünne Blättchen, Kochpunkt 171°), weiter das Spongosterylchlorid (moosartige Kriställchen, Kochpunkt 91°) und daraus das Spongosten (ölförmig) dargestellt.

Das Spongosterin kommt im Kieselschwamm als Ester vor; es ist hauptsächlich an Ölsäure gebunden, außerdem wurde auch eine der Laurinsäure isomere Säure $C_{12}H_{24}O_2$ von dem auffallend hohen Schmelzpunkt 110° isoliert.

Nach Hausmann [1]) wirkt das Spongosterin schwächer entgiftend als das Cholesterin auf die hämolytischen Eigenschaften des Saponins.

C. Fossile Wachsarten.

Wie im Vorhergehenden des öfteren betont wurde, sind die Wachsarten, ganz besonders die Cholesterinwachse außerordentlich widerstandsfähige Substanzen. Man könnte deshalb erwarten, daß dort, wo organische Stoffe in großen Mengen gehäuft, einer langsamen Zersetzung unterliegen, das schließlich resultierende Produkt ziemlich reich an Wachsarten sein soll, auch wenn das Ausgangsprodukt davon nur ganz geringe Mengen enthalten hat. Die Cholesterinwachse haben ja mit den Harzen vieles gemeinsam, und Harze finden wir heutzutage noch da, wo das ursprüngliche Material, die Wälder, längst vollständig verschwunden sind, es sei nur an die Bernsteinfunde im Treibsande der Ostseeufer oder die fossilen Copale Ostafrikas erinnert. Tatsächlich hatte schon 1849 Wackenroder [2]) die Vermutung ausgesprochen, daß die ätherlöslichen Bestandteile der mulmigen Braunkohle von Gubtewitz aus wachsähnlichen Körpern bestehen und wenige Jahre darauf wurde dies vollauf von Brückner [3]) bestätigt. Diese Befunde gerieten jedoch fast völlig in Vergessenheit, bis durch die Arbeiten von Krämer und Spilker [4]) über die Rolle der fossilen Wachse als Petroleumbildner und durch die fabrikmäßige Herstellung von Montanwachs durch v. Boyen [5]) die Frage wieder auf die Tagesordnung kam.

Entstehung.

Bei der langsamen Zersetzung von organischem Material haben wir [6]) Verwesung, Vermoderung, Vertorfung und Fäulnis zu unterscheiden. Bei der Verwesung ist die

1) Hausmann, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1905, **6**, 567. — 2) Wackenroder, Jahresber. d. Chem. 1849, S. 710. — 3) Brückner, Jahresber. d. Chem. 1852, S. 647. — 4) Krämer u. Spilker, Ber. 1899, **32**, 2944. — 5) v. Boyen, D.R.P.Nr. 101373 v. 1. Juli 1897. — 6) Im Folgenden wird hauptsächlich der Darst. von Potonié in „Die rezenten Kaustobilithe", Berlin 1907 gefolgt.

Zersetzung eine vollständige, so daß dabei nur gasförmige, aber keine dauernden kohlenstoffhaltige, flüssige oder feste, brennbar bleibende Produkte entstehen. Vermoderung ist die Zersetzung unter nicht hinreichendem Sauerstoffzutritt, wobei ein geringer, kohlenstoffhaltiger, fester Rest, Moder, zurückbleibt; ein solches Zersetzungsprodukt ist der Humus. Bei der Vertorfung findet zunächst ein Vermodern statt, aber durch Versinken und Überwuchern des Materials durch lebende Organismen wird bald der Sauerstoffzutritt abgeschnitten, so daß ein mulmiges, zum Modern neigendes Produkt, Torf, zurückbleibt. Fäulnis in geologischem Sinne ist im Anschluß an Liebigs Definition die dann einsetzende Zersetzung unter völligem Luftabschluß. Durch diese Prozesse findet eine Inkohlung, eine Anreicherung des Materials an Kohlenstoff statt. Zunächst werden bei Luftzutritt die Eiweißstoffe größtenteils zerstört, dann verlieren die Kohlehydrate allmählich Wasser, werden langsam „verkohlt", wobei jedoch der Prozeß nie bis zur Bildung von reinem Kohlenstoff schreiten kann (dazu wäre die Einwirkung etwa von Schwefelsäure oder von Feuer nötig).

Bei der Inkohlung werden die Fette ziemlich rasch zersetzt, zunächst verseift und dann die Fettsäuren allmählich in Kohlenwasserstoffe übergeführt, wobei die Verwandlung um so schneller fortschreitet, je niedriger das Molekulargewicht der Säuren ist. Die Wachsarten dagegen bleiben noch Jahrtausende mehr oder minder unverändert erhalten. Sind die der Inkohlung anheimfallenden Körper sehr fettreich, so wird durch die Fäulnis keine so ausgesprochene Inkohlung stattfinden, sondern es findet Bituminierung statt, deren Produkte bedeutend reicher an Wasserstoff sind. Ist das Bitumen noch nicht zu alt, so enthält es noch reichlich Sauerstoff und besteht dann zum größeren oder geringeren Teil aus fossilen Wachsarten.

Zur reichen Bitumenbildung führende Materialien (Tiere und niedere Algen) sammeln sich in erster Linie in stagnierenden Wässern, die schließlich durch ein aus Resten von Algen, Tieren und deren Exkrementen gebildeten Faulschlamm (Sapropel) völlig ausgefüllt werden können. Beispiele hierfür finden sich besonders häufig in der Mark, in Pommern, Ost- und Westpreußen. Sobald die Ausfüllung der Wässer die Nähe der Wasseroberfläche erreicht, wird sie von einer Decke von lebenden höheren Pflanzen überzogen, die sie schützt und jetzt wieder zur Torfbildung Veranlassung gibt. Bei genügend tragfähiger Torfdecke siedeln sich dann Bäume (bei uns hauptsächlich Erlen und Birken, im mittleren Nordamerika die Sumpfzypresse usw.) an, und sogenannte Moorbrüche entstehen. Werden dann diese Moore und Moorbrüche von Sand, Schlamm oder Tonmassen bedeckt, und der Einwirkung des Sauerstoffs entzogen, so entstehen die Kohlenlager.

Diese Bildung, bei der die Torfe oder Kohlen sich auf derselben Stelle bilden, auf der die ursprünglichen Pflanzen gestanden haben, nennt man autochthon. Es können aber auch Fälle denkbar sein, wo z. B. durch Treibholz (geologisches „Häcksel") ein Zusammenschwemmen von organischem Material stattfindet, das dann von Schlamm bedeckt wird und der Inkohlung unterliegt; eine solche Bildung nennt man dann allochthon. Tatsächlich gibt es auch manche Stellen in Kohlenlagern, wo man auch eine solche allochthone Bildung annehmen muß, aber im allgemeinen dürften die Kohlenlager ebenso wie unsere Torfe autochthone Bildungen sein.

Der Unterschied zwischen den Braunkohlen und den echten Steinkohlen der Tertiärperiode scheint nicht allein durch das verschiedene Alter, sondern vielleicht hauptsächlich durch das Ausgangsmaterial bedingt zu sein. Während unsere heutigen Moorpflanzen und Bäume verhältnismäßig reich an Fetten, Wachsen und Harzen sind (man denke an die Kienhölzer) und deshalb mehr bituminiert werden, scheinen die Moorbrüche und Sumpfwälder der Steinkohlenzeit sehr arm an fettreichen Pflanzen gewesen zu sein; das Material bestand hauptsächlich aus Kohlehydraten und mußte deshalb der echten Inkohlung unterliegen.

Sind die Verhältnisse der Inkohlung ungünstig und ist das Material sehr reich an harzigen oder wachsartigen Stoffen, so entstehen besonders bitumenreiche Kohlen, die Schwelkohle. Wurde die Inkohlung dieser Schwelkohle unterbrochen, z. B. dadurch, daß die Lager gelegentlich trocken lagen, so trat wieder Verwesung ein, wobei nur die widerstandsfähigsten Substanzen, also gerade die Harz- und Wachsmassen zurückblieben. So muß man sich wohl die Bildung von Pyropissit, Retinit, Bernstein, Copalen denken. Dasselbe findet noch heute statt, und in unseren

jüngeren und jüngsten Lagern finden wir ebenfalls solche Harze (Fichtelit) und Wachse (Denhardtit).

Die uns hier ausschließlich interessierenden, fossilen Wachse und Harzwachse sind bis jetzt nur wenig von Chemikern beachtet worden; unsere Kenntnisse über ihre Zusammensetzung sind deshalb sehr mangelhaft. Nach der Bildungsweise muß man ja annehmen, daß sie außerordentlich verschieden aufgebaut sein können, aber gewöhnlich hat man sich damit begnügt, daß man ihre Wachsnatur konstatierte. Ist schon, wie in der Einleitung zum Abschnitt „Wachsarten“ betont wurde, die Trennung der hochmolekularen Bestandteile der gewöhnlichen Wachsarten wegen der Ähnlichkeit aller in Frage kommenden Substanzen hinsichtlich sowohl ihrer Lösungsverhältnisse als auch wegen ihres Verhaltens gegenüber chemischen Eingriffen außerordentlich schwierig, so sind die Verhältnisse bei den fossilen Wachsen, in welchen ja nur noch die Körper mit den höchsten Molekulargewichten enthalten sind, noch schwieriger geworden. Die mangelhaften Resultate der bis jetzt ausgeführten Untersuchungen sind also sehr erklärlich, nur muß auf das schärfste der Meinung entgegengetreten werden, als wären alle diese Gemische mit einander ziemlich ähnlichen Eigenschaften chemisch identisch; es sind eben Gemische, die schon auf Grund ihrer verschiedenen Herkunft naturgemäß sehr verschieden zusammengesetzt sein können. In Folgendem ist das Wesentliche, was wir über die einzelnen Minerale wissen, näher dargelegt worden.

187. Wachs aus Sapropel.

Die Arbeiten von Krämer und Spilker[1]) über die hierher gehörenden Wachse sind ganz besonders wichtig; einmal, weil dadurch zuerst nachgewiesen wurde, in welch enormen Mengen solche Wachse sich heute noch anhäufen können, und des weiteren, weil die Verfasser hieraus den Schluß zogen, daß das Fett, woraus nach der Englerschen Theorie das Petroleum entstanden sein sollte, kein Fett, sondern eben solches Wachs gewesen sein muß. In dem Ahlbecker Seegrund bei Ludwigshof in Pommern lernten sie ein solches durch Faulschlamm ausgefülltes Seebecken kennen, das nur durch eine dünne Torfschicht abgeschlossen war. Der ehemalige See bedeckte eine Fläche von rund 900 Hektar und enthielt bei einer durchschnittlichen Tiefe von 7 m 63 Millionen Tonnen Seeschlick mit rund 200000 Tonnen Wachs!

Das Material aus dem Krämer und Spilker das Wachs gewannen, war ein typisches Sapropel. Unter dem Mikroskop erkennt man eine Menge Algen, hauptsächlich Kieselalgen, die zum Teil noch Chlorophyll enthielten und ganz wie lebend aussahen. Außerdem findet man reichlich Pollenkörner von Pinus-, Corylus- und Alnusarten und Reste von kleinen Wassertieren, vor allem chitinhaltige Hüllen von Daphniden und kleinen Süßwasserkrustazeen. Die Asche ist ganz eigentümlich zusammengesetzt. Sie enthält:

SiO_2 . . .	76,3 %	CaO . . .	7,6 %	Alkalien . .	2,2 %
Al_2O_3 . . .	8,0 %	MgO . . .	2,2 %	Kohlensäure u. Verlust .	0,9 %
Fe_2O_3 . . .	2,8 %				

besteht also aus Ton, wenig Calcium- und Magnesiumkarbonat und vor allem aus Diatomeenpanzern.

Beim Extrahieren des getrockneten „Seeschlicks“ mit Toluol, wurde in

---

1) Krämer u. Spilker, Ber. 1899, **32**, 2942; 1902, **35**, 1212; vgl. auch Krämer Weger, Chem.-Ztg. 1907, **31**, 675.

drei Versuchen 3,57—3,63 % eines schwarzbraunen, fettglänzenden Wachses von asphaltartigem Bruch gefunden, das bei 50°—70° unscharf schmolz. Weiter enthält der Schlick Reste von Eiweißstoffen (Stickstoff 3 %) neben 50 % Asche. Sehr eigentümlich ist das Vorkommen von elementarem Schwefel in dem Schlick. Dies wird wohl mit Recht auf die Tätigkeit von schwefelbildenden Spaltpilzen zurückgeführt; wie wir unten sehen werden, findet man freien Schwefel auch im Torf. Die Elementarzusammensetzung des Wachses war:

Kohlenstoff . . .	73,5 %	Schwefel	0,97 %
Wasserstoff .	10,9—11,5 %	Asche	2,42 %

Das Rohwachs enthält keine Glyzeride und ist im Äußeren kaum vom Erdwachs zu unterscheiden. Dieses „Bacillariaceenwachs" wie die Verfasser es nennen, zeichnet sich durch große Beständigkeit gegenüber rauchender Salpetersäure aus, in der Kälte ist eine Einwirkung überhaupt kaum zu erkennen, während die kochende Säure etwa 38 % herauslöst (bei Erdwachs nur 8 %) Die dabei ungelöst gebliebenen Anteile sind wachsartig und schmelzen bei 79°.

Durch systematische Auslaugung mit Alkohol konnte das Rohprodukt in drei Teile zerlegt werden:

1. eine in kaltem Alkohol lösliche, schwarze, schmierig wachsartige Substanz,

2. ein nur in heißem Alkohol lösliches, hellbraunes Pulver, das bei 75°, nach mehrmals wiederholtem Umlösen schließlich bei 79° schmolz, und das die Verfasser für identisch mit dem in kochender Salpetersäure unlöslichen Anteil halten und

3. einen schwarzen, unlöslichen, bituminösen Rückstand.

Die Fraktion 1 halten die Verfasser wohl mit Unrecht für ein Paraffingemisch; wahrscheinlich ist sie wohl ein Gemisch von sauerstoffreichen, harzartigen Produkten, vielleicht verwandt mit den von Zaloziecki und Hausmann aus Torf erhaltenen harzartigen Körpern (s. S. 745).

Beim Behandeln des Diatomeenwachses mit kochender, alkoholischer Kalilauge geht es in Lösung; aus dieser Lösung extrahiert Äther 10 % eines spröden Harzes(?). Durch vollständiges Verseifen und Extraktion mit Äther wurden die Wachsalkohole isoliert; sie betrugen 16,10 % vom Rohwachs. Nach Vakuumdestillation, Umkristallisieren aus Benzin und Reinigen mit Knochenkohle bildeten diese eine weiße, bei 76° bis 76,5° schmelzende, wachsartige Masse, die bei der Elementaranalyse 80,60 bis 80,99 % Kohlenstoff und 13,85—13,87 % Wasserstoff gab. Die Analysen deuten also auf Alkohole mit 20—22 Kohlenstoffatomen. Krämer u. Spilker wollen darin ein Gemisch von alifatischen Alkoholen sehen, aber nach der Darstellungsmethode ist wohl eher anzunehmen, daß ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen mit ungesättigten, vielleicht aromatischen (Cholesterin-)Alkoholen vorgelegen hat. Dies ist um so wahrscheinlicher, da ja sowohl die niederen Wassertiere wie die Bacillariaceen und die einfachsten grünen Algen alle verhältnismäßig große Mengen Cholesterinwachse enthalten (s. S. 466).

Aus der von den Alkoholen befreiten Seifenlösung wurden die Säuren isoliert: sie gaben nach Rektifikation im Vakuum und Umlösen aus Benzin bei der Analyse Zahlen, die auf ein Gemenge von hochmolekularen Fettsäuren deuten:

	Schmp.	Kohlenstoff	Wasserstoff
Gefunden	78°—78,5°	78,75°; 78,75°	12,73°; 12,85°
Berechnet für Arachinsäure	75°	75,92°	12,82°
„ „ Behensäure	73°—78°	77,65°	12,94°
„ „ Lignocerinsäure	80,5°	78,26°	13,04°

Durch partielles Fällen der Lösung der rohen Säuren mit Magnesiumacetat wurden aber auch weit über 80° schmelzende Anteile erhalten, in denen vielleicht die Geocerinsäure $C_{28}H_{56}O_2$ vom Schmp. 83°—84° enthalten sein könnte.

Die Menge der bei der Verseifung erhaltenen Kalisalze der Säuren be-

trug 47,4 % vom Rohwachs mit 81,7 % Säuren, der Gehalt des Rohwachses an freien und veresterten Säuren betrug also 81,7 %.

Bei der trockenen Destillation unter Druck nach Engler wurde aus dem Rohwachs neben 7,2 % Wasser und 3,3 % Kohlensäure ein Gemenge von petroleumähnlichen Kohlenwasserstoffen erhalten. Näheres über die Rolle des Sapropelwachses bei der Petroleumbildung lese man in den zitierten Originalabhandlungen nach[1]).

188. Torfwachs.

Die erste Notiz über die Fettkörper des Torfes stammt von Mulder[2]), der die Harze daraus isolierte und beschrieb. Über Torfwachs erschien dann erst in jüngerer Zeit eine Arbeit von Durin[3]), der Torf von Ayen (Finistère) einer Destillation mit überhitztem Dampf im luftverdünnten Raume unterwarf, wobei er einen festen, kristallinischen, weißen Körper $C_{47}H_{94}O_2$ von saurem Charakter erhielt. Sehr wichtig ist die Bemerkung von Durin, daß dieser wachsartige Körper nicht erst bei der Destillation aus dem Torfe entstanden ist, sondern in den Moosen, die den Torf bilden, schon fertig gebildet vorliegt und daraus durch Extraktion mit Äther gewonnen werden konnte. Fraglich bleibt jedoch, ob die durch Destillation gewonnene Säure nicht als Cholesterinester im Moos vorhanden war und erst bei der Destillation frei wurde.

Ermuntert durch ihre Erfolge bei der Untersuchung von Sapropel haben dann Krämer und Spilker[4]) ihre Arbeit auch auf verschiedene Moore und Torfarten ausgedehnt. Wie zu erwarten war, haben sie auch in allen diesen Wachs gefunden, zum Teil sogar in ganz bedeutenden Mengen.

Tabelle 135. Zusammensetzung versch. Torfwachse.

	100 g Trockensubstanz gaben		Schwefel in 100 g Rohwachs
	Rohwachs	Stickstoff	
Franzensbader Moor	4,1	1,02	10,50
Aiblinger Moor (Oberbayern)	7,5	1,30	0,19
Kolber Moor (O.-B.), Oberschicht	6,7	—	—
„ „ „ , etwa 1 m tiefer	7,8	—	—
„ „ „ , „ 1 m „	7,0	—	—
„ „ „ , „ 1 m „	8,1	—	—
Feilenbacher Moor (O.-B.)	5,5	0,95	—
Haspelmoor (O.-B.)	1,7	1,50	—
Oldenburger Moor	3,8	—	0,40
Torf von Kochel	4,8	—	—
Lüneburger Torfstreu	2,8	0,90	—
Torf von Areine bei Salzwedel: obere Schicht	1,2	—	—
„ „ „ „ „ : tiefere „	1,3	—	—

Wie man sieht, ist der Gehalt an durch Benzol oder Toluol extrahierbarem Rohwachs größer bei den unter Wasser gebildeten Mooren als bei

1) Vgl. auch Engler u. Bobrzynski, Chem.-Ztg. 1912, **36**, 837; Mecklenburg, ebenda 1910, **34**, 1151; Koss, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1911, **43**, 697; Engler u. Steinkopf, ebenda 1911, **43**, 1820; Steinkopf, Koss u. Liebmann, Chem.-Ztg. 1912, **36**, 653; Rakusin, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1911, **43**, 791, 792; Petroleum 1912, **7**, 985; Andés, Chem.-techn. Ind. 1918, 1; Steinkopf u. Winternitz, Chem.-Ztg. 1914, **38**, 613; v. Traubenberg, Chem.-Ztg. 1914, **38**, 950. — 2) Mulder, Bull. sc. phys. et nat. Neerl. 1839, 142; Ann. 1839, **32**, 305. — 3) Durin, Comptes rend. 1883, **96**, 652. — 4) Krämer u. Spilker, Ber. 1899, **32**, 2942; 1902, **35**, 1212; vgl. Krämer u. Weger, Chem.-Ztg. 1907, **31**, 675.

dem oberflächlich entstandenen Torf; ganz natürlich, da in letzterem Falle die Verwesung eben eine größere sein muß. Was die Entstehung der Wachse betrifft, so enthielten die beiden ersten Moore bis 20 % Diatomeen, die in den anderen und bei den Torfen nur spärlich vorhanden waren, die Hauptmenge des Wachses muß also gewöhnlich von niederen, grünen Algen gestellt werden.

Die Moore enthielten wie der Seeschlick ziemlich viel elementaren Schwefel; so enthielten, auf Trockensubstanz berechnet,

Tabelle 136.

	Gesamt-Schwefel Proz.	davon extrahierbar durch	
		Toluol Proz.	Kalkmilch Proz.
Franzensbader Moor	10,37	4,5	5,87
Moor von Bad Elster i. S.	11,26	1,5	—

Hier haben also offenbar die schwefelproduzierenden Algen einen großen Anteil an der Wachsbildung.

Auch das Wachs aus Moor oder Torf gab bei der Behandlung mit Alkohol einen in kaltem Alkohol löslichen, harzreichen Anteil, der naturgemäß größer als beim Sapropelwachs war und beim Kochen mit Alkohol einen schwarzen, bituminösen Rückstand ungelöst zurück ließ, während aus der heißen Lösung beim Erkalten ein helleres, pulverförmiges Wachs ausfiel. Es ließ sich leidlich gut titrieren. So zeigte das Wachs aus Oldenburger Torfmoor die Säure.-Z. 51, Ester-Z. 65 und V.-Z. 116; es besteht zu etwa einem Drittel aus hochmolekularen, freien Fettsäuren und zu zwei Drittel aus einem Ester oder Estergemenge. 100 g Rohwachs aus Oldenburger Moor ergaben 13,6 % Unverseifbares und 105,2 g Kalisalze mit 80,6 %, oder auf das Rohwachs berechnet 84,8 % nicht flüchtige Fettsäuren. Diese Säuren waren dem Säuregemenge aus Seeschlickwachs sehr ähnlich: sie schmolzen bei 74° und gaben bei der Elementaranalyse 77,64—77,91 % Kohlenstoff und 12,62—12,72 % Wasserstoff. Außer Säuren und Estern konnten auch geringe Mengen eines hochmolekularen, nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 79° schmelzenden Kohlenwasserstoffs isoliert werden, den Krämer und Spilker als identisch mit dem Leken (Schmp. 79°) aus ostgalizischem Erdwachs betrachten.

Bei der Destillation im Vakuum gaben 20 g Wachs aus dem Franzensbader Moor bis 150° 1 l Gas, das neben Kohlensäure und Kohlenoxyd noch 10 % Schwefelwasserstoff enthielt; beim Erhitzen auf 300° und etwas darüber gingen 0,6 g essigsäurehaltiges Wasser und 11,1 g Öl über. Aus dem Öl schied sich allmählich 1,8 g feste, kristallinische Substanz aus, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol immer noch sehr unscharf schmolz (51°—60°); der kristallinische Körper gab bei der Elementaranalyse 83,90—83,40 % Kohlenstoff und 14,00—14,61 % Wasserstoff. Er schmolz bei 74°—78°, wurde durch konzentrierte Schwefelsäure verkohlt und wird wohl aus einem Gemenge von Ketonen bestanden haben.

Auch das Wachs aus dem Oldenburger Torfmoor gab bei der Druckdestillation neben reichlichen Mengen gasförmiger Kohlenwasserstoffe, 2,10 % Kohlensäure und 5,20 % Wasser, ein erdölähnliches Produkt, aus dem durch fraktionierte Destillation ein Petroleum erhalten werden konnte.

Zaloziecki und Hausmann[1]) erhielten zufällig einen äußerlich wachsähnlichen Körper aus Torf, als sie beim Rektifizieren von verdünntem Alkohol ein Rohr mit Torffüllung als Dephlegmator benutzten. Die im Dephlegmator kondensierten Dämpfe lösten aus dem Torf eine schwarzbraune, wachsähnliche Masse heraus, die nach dem Abdestillieren des Alkohols im Destillationskolben zurückblieb. Durch Äther ließ sich der Körper in einen leichter löslichen, honigartig riechenden Ester von dunkelgrüner Farbe und in einen sehr wenig löslichen, dunkelbraunen Ester zerlegen. Der leichter lösliche Anteil gab beim Verseifen eine grüngefärbte Säure $C_{16}H_{25}O_5$ (C = 64,19 %, H = 8,45 %), die bei 145° erweichte und bei 184° schmolz, und einen Alkohol $C_{20}H_{40}O_4$ (C = 70,06 %, H = 11,58 %) vom Schmp. 124°—130°, der aus Alkohol als gelbe, gallertartige Masse erhalten wurde. Derselbe Alkohol war auch in dem schwer löslichen Ester vorhanden, war jedoch da an eine andere Säure gebunden, die die Zusammensetzung $C_{21}H_{35}O_7$ (C = 64,1 %, H = 8,31 %) besaß und bei Temperaturen über 260° noch nicht schmolz.

Zaloziecki und Hausmann bezweifeln auf Grund ihrer Untersuchung die Richtigkeit der Resultate von Krämer und Spilker, jedoch offenbar mit Unrecht. Das von den beiden ersteren erhaltene Produkt war doch offenbar in heißem, verdünntem Alkohol löslich, sonst wäre es nicht so erhalten worden; dann aber ist ihr Produkt wohl mit der ersten Fraktion von Krämer und Spilkers Torfwachs identisch, die in Alkohol leicht löslich war und nicht weiter untersucht wurde. Durch die Resultate von Zaloziecki und Hausmann wird also nur bestätigt, daß diese in Alkohol leicht löslichen Substanzen wahrscheinlich Harzkörper sind. Daß die aus diesem Harzkörper isolierten Säuren und der Alkohol ebensowenig wie die aus dem Wachskörper isolierten Bestandteile einheitliche chemische Individuen sind, dürfte wohl sicher sein.

In allerjüngster Zeit haben O. Schreiner und Ed. C. Shorey[2]) in humusreichen Böden aus Norddakota, Maryland und Nordkarolina wachsartige Körper gewonnen, aus denen sie verschiedene Phytosterine (Schmp. 135° bis 237°, frei und verestert), Kohlenwasserstoffe, darunter Hentriakontan $C_{31}H_{64}$, Schmp. 68°, eine mit der Karnaubonsäure aus Karnauba wohl identische Oxysäure[3]) $C_{21}H_{42}O_3$, Schmp. 72°—73°, 11-Oxystearinsäure, Schmp. 84°—85°), Paraffinsäure[4]) $C_{23}H_{47}\cdot COOH$, Schmp. 45°—48°, Lignocerinsäure $C_{23}H_{47}\cdot COOH$, Schmp. 80°—81° und besonders häufig (27 mal aus 84 Bodenarten) Dioxystearinsäure isoliert haben.

Greig-Shmith[5]) nennt diese Wachsgemische Agrocere; nach ihm überziehen sie gleichmäßig die Bodenpartikelchen und sind dem Pflanzenwachstum dadurch nützlich, daß sie ein schädliches Vermehren der Bodenbakterien und damit die Bildung schädlicher Toxine verhindern. Andererseits haben Schreiner und Shorey konstatiert, daß zuviel Bodenwachs, besonders zuviel Dioxystearinsäure, dem Pflanzenwachstum schädlich ist. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß diese Wachse Überbleibsel von den schon abgestorbenen Pflanzenteilen wie auch von den Bakterien sein werden.

1) Zaloziecki und Hausmann, Ztschr. f. ang. Chem. 1907, **20**, 1141. — 2) Schreiner und Shorey, Transact. of Americ. chem. Soc., New-Haven, 1908, 30. 6. bis 2. 7.; Ztschr. f. ang. Chem. 1908, **21**, 2372; Journ. Amer. chem. Soc. 1910, **32**, 1674; 1911, **33**, 81, 255, 1912; Journ. biol. Chem. 1911, **9**, 9. — 3) Vgl. Shukow u. Schestakow, Chem. Centralbl. 1903, **74**, I, 825. — 4) Vgl. Pouchet, Bull. Soc. chim. Paris **23**, 111. — 5) Greig-Smith, Z. Bakteriol. 1911, [2], **30**, 154; Proceed. Linnean Soc. 1911, **35**, 808.

189. Braunkohlenwachs.

Die Braunkohle, besonders die bitumenreiche Schwelkohle, enthält, wie man seit den Untersuchungen von Wackenroder[1]) und vor allem von Brückner[2]) weiß, größere Mengen Wachskörper. Krämer und Spilker[3]) isolierten durch Extraktion mit Toluol aus Schwelkohle (Paraffinkohle) von Pömmelte 9,7 %, aus märkischer Feuerbraunkohle 1,4 % Wachs, und Berg fand in derselben Weise in Duxer Feuerbraunkohle 2,1 % Rohwachs.

Außerdem enthält die Braunkohle noch Salze von Kalk, Magnesia und Tonerde mit hochmolekularen Säuren[4]), darauf deutet auch der hohe Sauerstoffgehalt der Kohle.

Tabelle 137. Elementarzusammensetzung von Schwel- u. Feuerkohle.

	Schwelkohle: n. Grouven	Schwelkohle: n. Karsten	Feuerkohle: n. Grotowsky	Feuerkohle: n. Karsten
Kohlenstoff (in %)	66,24	68,92	60,50	64,32
Wasserstoff (in %)	10,55	10,30	5,08	5,62
Stickstoff (in %)	0,012	—	—	—
Sauerstoff (in %)	13,34	20,78	23,36	30,05
Asche (in %)	9,86	—	9,05	—

Der Aschengehalt schwankt zwischen 9 und 39 % und besteht hauptsächlich aus Sand, Kieselsäure, Tonerde und Kalk, daneben geringeren Mengen Eisenoxyd und Spuren von schwefel- und kohlensauren Alkalisalzen.

Zusammensetzung.

Brückner untersuchte eine erdige Braunkohle aus Gerstewitz bei Weißenfels besonders eingehend. Durch Extraktion mit Äther und Behandlung des Extraktes mit 80 %igem Alkohol wurde ein unlöslicher Körper erhalten, den er Leukopetrin nannte und der nach der Formel $C_{50}H_{84}O_3$ zusammengesetzt war; das Leukopetrin, das offenbar aus Cholesterinwachsen bestand, war in siedendem, absoluten Alkohol schwer löslich und kristallisierte beim Erkalten der Lösung in Nadeln wieder aus. Die Lösung des Ätherextrakts in 80 %igem Alkohol enthielt Georetinsäure $C_{12}H_{22}O_4$ und einen pulverförmigen Körper $C_{25}H_{40}O_3$, den wir wohl ebenfalls als ein Cholesterinwachs oder vielleicht als einen Harzkörper ansehen können. Die Georetinsäure konnte durch Bleiessig ausgefällt werden und kristallisierte aus Alkohol in Nadeln. Sie hat nur schwach sauren Charakter, so daß ihr Ammonsalz beim Eindampfen der Lösung alles Ammoniak verliert.

Bei der Behandlung einer dunkelbraunen Braunkohle in derselben Weise erhielt Brückner in der Lösung in 80 %igem Alkohol ebenfalls Georetinsäure neben Harzen. Der unlösliche Rückstand, in dem wir das Wachs zu suchen haben, wurde mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Aus der heißen, alkoholischen Lösung kristallisierte beim Erkalten Geomyricin $C_{34}H_{68}O_2$ [5]) in mikroskopischen Kristallen aus, die bei 80°—83° schmolzen. Die Mutterlauge gab mit alkoholischer Bleiacetatlösung einen Niederschlag von geocerinsaurem Blei, aus dem die freie Geocerinsäure $C_{28}H_{56}O_2$ [6]) dargestellt wurde. Diese ist in heißem Alkohol leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig

1) Wackenroder, Jahresb. d. Chem. 1849, 710. — 2) Brückner, Jahresb. d. Chem. 1852, 647. — 3) Krämer und Spilker, Ber. 1902, **35**, 1214. — 4) Ed. Graefe, Braunkohle 1907, **6**, 217; Ztschr. f. ang. Chem. 1908, **21**. — 5) Auf einen an Irrtümern und falschen Schlüssen reichen Artikel von Hübner (Arch. d. Pharm. 1908, **244**, 196) kann hier nur verwiesen werden. — 6) Identisch mit Montansäure?

als gallertartige Masse ab, die nach dem Trocknen bei 82° schmilzt. Im Filtrate von geocerinsaurem Blei blieb noch ein indifferenter Körper, der sich beim Eindampfen gallertartig ausschied. Dieser Körper, der mit der Geocerinsäure isomer sein soll und bei 80° schmolz, ist wohl ebenso wie das indifferente Geomyricin aus Estern zusammengesetzt; daß sie aus einheitlichen Körpern beständen, ist wohl sehr zweifelhaft. Infolgedessen sind die Angaben über ihre Zusammensetzung nur mit Vorsicht aufzunehmen[1]).

Von dem Wachsreichtum, der in den Braunkohlen verborgen ist, bekommt man eine Vorstellung durch die Berechnungen von Krämer und Spilker, wonach in einem einzigen bekannten Flöz einer Grube bei Magdeburg 600 000 t Wachs enthalten sind und daß nur in der Jahresförderung der Kohlenbergwerke des Weißenfelser Beckens schon 200 000 t Wachs enthalten sind. Während man früher die Schwelkohle nur auf Paraffin aufarbeitete, hat man deshalb in dem letzten Jahrzehnte mit Erfolg die technische Isolierung dieses Wachses versucht.

190. Montanwachs.

Darstellung.

Das **Montanwachs** wurde zuerst von v. Boyen im großen dargestellt. Nach seinem ältesten Verfahren[2]) wurde die grubenfeuchte Braunkohle in Schwelzylinder mit überhitztem Wasserdampf destilliert oder die getrocknete Kohle mit Lösungsmitteln wie Benzin usw. extrahiert. Das so gewonnene, braunschwarze Bitumen wird dann zur Reinigung auf 300° erhitzt und mit überhitztem Wasserdampf von 250° destilliert. Durch wiederholte Wasserdampfdestillation resultiert schließlich eine wachsgelbe, kristallinische Substanz: das Montanwachs. Bei dieser Behandlung werden natürlich die ursprünglichen Körper des Bitumens zersetzt, so daß das Endprodukt aus kristallinischen Säuren und kristallinischen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht.

Um diese Zersetzung zu vermeiden, soll das Bitumen nach einem anderen Verfahren von v. Boyen[3]) nur einer einzigen Destillation mit überhitztem Wasserdampf, und zwar im luftverdünnten Raum, unterworfen werden. Angeblich soll das Wachs bei einem Vakuum von nur 10 mm Quecksilber völlig unzersetzt überdestillieren.

Hippolyt Köhler[4]) will zur Extraktion statt Benzin Naphthalin verwenden, das größere Abwechslungsmöglichkeit der Extraktionstemperatur erlaubt und nachher aus dem Rohwachs mit Wasserdampf abgeblasen wird.

A. Riebecksche Montanwerke[5]) empfehlen für die Extraktion ein Vortrocknen der Braunkohle bis der Gehalt an Wasser 25 % nicht übersteigt, worauf die Extraktion mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol erfolgt.

Reinigung des Montanwachses.

Eine ganze Anzahl Verfahren beschäftigen sich dann mit der Reinigung des Rohwachses. Zur Vorbereitung will Melhardt[6]) das Wachs in siedendem Wasser emulgieren und die Emulsion in Formen erstarren lassen; nachher wird

1) Nach Berg gibt das Bitumen starke Cholesterinreaktionen. — 2) E. v. Boyen, D. R. P. Nr. 101 373 v. 1. Juli 1897, Amer. Pat. Nr. 689381. — 3) E. v. Boyen, D. R. P. 116 453 v. 10. Okt. 1899 (Montanwachsfabrik G. m. b. H., Hamburg), Amer. Pat. Nr. 690 693. — 4) Köhler, D. R. P. Nr. 204 256 v. 21. Sept. 1906; Franz. Pat. Nr. 382 371 v. 27. Sept. 1907. — 5) A. Riebecksche Montanwerke, D. R. P. Nr. 305 349 v. 9. Aug. 1916. — 6) Melhardt, D. R. P. Nr. 257 060 v. 27. Juli 1912.

das so aufgeschlossene Rohbitumen mit Benzin gereinigt. Zur Entfernung der Harze kann man von vornherein dem Wasser Soda oder Borax zusetzen, bei der Benzinextraktion geht dann gleich ein ziemlich reines Wachs in die Lösung, während das Harz durch einfaches Ansäuern der Wasserlösung gewonnen wird.

Neuerdings will Melhardt[1]) das Harz mit 60grädiger Schwefelsäure aus dem Rohwachs herauslösen und durch Fällen mit Wasser wieder gewinnen.

Nathanson[2]) verseift das in Benzin oder geschmolzenem Paraffin gelöste Harz mit alkoholischem Kali, trennt die Lösung von den Seifen und behandelt sie dann bei Wasserbadtemperatur mit konzentrierter Schwefelsäure.

Nach dem neuesten Verfahren von v. Boyen[3]) wird die Benzinlösung des Rohbitumens abgekühlt, wobei das Rohwachs ausfällt und nur das Harz zurückbleibt und in gewöhnlicher Weise gewonnen werden kann; es beträgt 15—25 % vom Rohbitumen und bildet rotbraune, harte Massen, Schmp. 51°—60°. Das abgeschiedene Rohwachs wird wieder in Benzin gelöst und unter Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure verrührt, dann mit Tierkohle und endlich mit Fullererde o. ä. vermischt und filtriert. Man stumpft dann die Säure durch Einleiten von Ammoniak ab, destilliert das Benzin ab und erhält so ein gelbes bis weißes, sprödes Wachs, Erstp. 82°—85°.

Ernst Schliemanns Export-Ceresin-Fabrik[4]) schmilzt das Rohbitumen mit Paraffin zusammen, raffiniert die Schmelze in üblicher Weise mit 66° Bé Schwefelsäure und Anhydrid, versetzt sie mit einem Entfärbungspulver, filtriert ab und entfernt dann, wenn es gewünscht wird, das Paraffin durch heißes Pressen in bekannter Weise. Genau so verfährt man auch nach dem Verfahren der Wachs- und Ceresinwerke zu Hamburg, J. Schlickum & Co.[5]), aber erst nachdem das Rohbitumen nach dem Verfahren von Asher[6]) mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2—1,4 vorgereinigt worden ist. Nach einem Zusatzpatent[7]) ist die Behandlung mit Entfärbungspulver jedoch unnötig, beim Stehen in der Wärme scheidet die Paraffinlösung spontan das rotbraune Säureharz ab; zur Trennung von Paraffin und Wachs kann statt des Heißpressens bei 55°—60° und 50—100 Atm. Druck das Gemenge mit Äther, Aceton oder Petroläther (Kp. 60°) extrahiert werden. Nach einem neuen Patent[8]) will dieselbe Firma das gepulverte Rohbitumen erst mit Äther von dem darin löslichen Harz befreien, das so ebenfalls verwertet werden kann, und dann erst das Rohwachs mit oder ohne Paraffinzusatz mit Schwefelsäure raffinieren.

In ähnlicher Weise empfiehlt die Montanwachsfabrik Hamburg[9]) zuerst das Braunkohlenbitumen nach einem bekannten Verfahren in Harz und Rohwachs zu zerlegen und dann erst diese einzeln für sich mit Dampf oder im Vakuum zu destillieren.

Versuche von Schneider und Tropsch[10]), das Montanwachs direkt aus

1) Melhardt, D.R.P. Nr. 263350 v. 4. März 1913. — 2) Nathanson, D.R.P. Nr. 220050 v. 20. Nov. 1906. — 3) Montanwachsfabrik Hamburg (bzw. Wachs- und Ölwerke Boyen u. Hoepfner), D.R.P. Nr. 216281 v. 4. Juni 1907; Span. Pat. Nr. 48820/1910; Engl. Pat. Nr. 22500/1910; Ung. Pat. Anm. Nr. 5210 v. 6. Sept. 1910, Amer. Pat. Nr. 1092629. — 4) Ernst Schliemanns Export-Ceresin-Fabrik, Hamburg, D.R.P. Nr. 202909 v. 2. Mai 1907. — 5) Wachs- und Ceresinwerke zu Hamburg, J. Schlickum & Co., D. R. P. Nr. 237012 v. 2. Sept. 1908; Franz. Pat. Nr. 425401 v. 30. Jan. 1911. — 6) Asher, D. R. P. Nr. 207488 v. 21. Dez. 1907. — 7) Wachs- u. Ceresinwerke zu Hamburg, J. Schlickum & Co., D.R.P. Nr. 247357 v. 17. Jan. 1909. — 8) Dieselben, D.R.P. Nr. 254701 v. 1. Dez. 1908. — 9) Montanwachsfabrik Hamburg, D.R.P. Nr. 260697 v. 29. März 1911. — 10) Schneider u. Tropsch, Ges. Abhandl. z. Kenntn. d. Kohle 1917, **2**, 28.

den Braunkohlen durch Vakuumdestillation zu erhalten oder auch nur das Rohbitumen in dieser Weise zu reinigen, scheiterten. Besseren Erfolg hatten Versuche von Schneider und Fischer[1]) sowie von Schneider und Tropsch[2]), die Ausbeute von Rohbitumen aus Stein- oder Braunkohlen dadurch zu erhöhen, daß die Extraktion unter erhöhtem Druck unternommen wurde, wobei man auch höhere Temperatur verwenden konnte. Bei sächsisch-thüringischen Braunkohlen stieg so die Extraktausbeute von 11 % bei gewöhnlichem Druck und 80° auf 25 % bei 60 Atmosphären und 260°.

Eigenschaften des Rohwachses.

Das durch Extraktion gewonnene Rohbitumen ist ein amorphes, braunschwarzes Produkt von splittrigem Bruch, das bei 75°—80° schmilzt, sich leicht in heißem Benzin, Tetrachlorkohlenstoff usw., dagegen nur unvollkommen in siedendem Alkohol oder Äther löst. Es besteht genau wie das Torfwachs aus alkohollöslichen, harzigen Stoffen und dem eigentlichen Wachs: einem Gemenge von Fettsäuren und Ester. Beim Erhitzen verbreitet es einen eigentümlichen asphaltartigen Geruch und zersetzt sich bei etwa 300° unter Entwicklung brennbarer Dämpfe.

Das eigentliche Wachs besteht nach Hell[3]) aus Montan- oder Geocerinsäure $C_{29}H_{58}O_2$, nach Hans Meyer und Brod[4]) $C_{28}H_{56}O_2$. Sie ist kristallinisch und jedenfalls nicht einheitlich, weshalb die Angaben des Schmelzpunkts wechseln: Hell fand 80°, v. Boyen[5]) gibt 85° an, und von dritter Seite[6]) wird 80°—82° oder 83° als Schmp. angegeben. Der Alkohol schmilzt nach Boyen bei 88°. Nach demselben Verfasser enthält das Rohwachs, wenn bei der Darstellung die Destillation vermieden wird, 65 % Wachsalkohol, 25 % Säure und 10 % Kohlenwasserstoffe; es wird durch konzentrierte Schwefelsäure vollständig verkohlt.

Marcusson[7]) hat ein rohes Montanwachs etwas näher untersucht. Danach zeigen die nach dem Verseifen isolierten Säuren die V.-Z. 143, während sich für eine Säure $C_{29}H_{58}O_2$ nur 128 berechnet; die Säuren müssen also ein Gemenge sein, in dem auch niedrigere Säuren vorkommen. Flüchtige Säuren waren kaum in geringen Spuren vorhanden, wohl aber konnten die Säuren durch Behandlung mit Petroläther in unlösliche, dunkle, über 100° schmelzende Oxysäuren und unter 100° schmelzende, helle, wachsartige Säuren zerlegt werden; keine der Säuren zeigt die Liebermannsche Cholestolreaktion. Das Unverseifbare war dunkelfarbig und wachsartig und wurde mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure tief violettrot, dann blau und schließlich grün. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gab das ausfallende, gelbe, wachsartige, unter 100° schmelzende Produkt keine Cholesterinreaktion, wohl aber der Verdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung in besonders schöner Weise. Dieser Rückstand konnte noch weiter zerlegt werden; bei der Behandlung mit Petroläther vom Sdp. 50° blieben geringe Anteile ungelöst, die auf dem Wasserbade schmolzen und nur ganz schwache Cholestolreaktion gaben.

Zusammensetzung des Reinwachses.

Bei der Reinigung des Rohprodukts durch Destillation usw. wird der Ester mehr oder minder vollkommen zersetzt, wobei eine Säure und ein

1) Schneider u. Fischer, Braunkohle 1916, 235; Ges. Abhandl. z. Kenntn. d. Kohle, 1917, **1**, 204. — 2) Schneider u. Tropsch, Ges. Abhandl. z. Kenntn. d. Kohle 1917, **2**, 57. — 3) Hell, Ztschr. f. ang. Chem. 1900, **13**, 526. — 4) Hans Meyer u. Brod, Chem.-Ztg. 1913, **37**, 727; Ryan u. Dillon, Proc. Dubl. Soc. 1909, **12**, 202. — 5) v. Boyen, Chem.-Ztg. 1903, **27**, 651. — 6) Marcusson, Chem. Revue 1908, **15**, 193. — 7) Ryan u. Dillon, l. c. Sie geben zwar an, daß die von ihnen untersuchten Wachse Montana und Montanin aus Torf gewonnen sein sollen; nach den Eigenschaften ihrer Proben dürfte aber gewöhnliches Montanwachs vorliegen.

ungesättigter Kohlenwasserstoff entstehen. Hell hat ein nach dem D.R.P. 101373 von ihm selbst hergestelltes Montanwachs untersucht; es bildete eine weiße, harte, bei 70° oder höher schmelzende, kristallinische Masse, die aus Geocerinsäure und einem bei 60,5° schmelzenden, ungesättigten Kohlenwasserstoff bestand. v. Boyen gibt den Schmp. des Kohlenwasserstoffs zu 60° an, von anderer Seite[1]) wird er zu 62°—64° angegeben. Marcusson[2]) hat den Trp. des Rohwachses nach Ubbelohde bestimmt (s. ds. Hdb. Bd. I, S. 324); er fand den Beginn des Fließens bei 83,5°, des Abtropfens bei 84,3°.

Das von Ryan und Dillon[3]) untersuchte irische Montanawachs war schwachgelblich, kristallinisch, schmolz bei 76° und löste sich in der Kälte kaum, in der Wärme leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus diesem Wachs wurde fast reine Montansäure oder Geocerinsäure $C_{28}H_{56}O_2$, sowie eine unverseifbare Substanz, die weder Acetat gab noch durch Erhitzen mit Kalikalk auf 250° irgendwie verändert wurde. Die Substanz wurde deshalb ursprünglich als ein Kohlenwasserstoff angesehen, bis die Analyse einen Sauerstoffgehalt ergab: 83,56 % C, 14,0 % H und 2,44 % O. Die Substanz kristallisiert aus Benzol in feinen Nadeln, Schmp. 58° bis 59° (unkorr.) vom spezifischen Gewicht 0,92, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich waren. Die Verf. sind deshalb der Ansicht, daß das Unverseifbare wahrscheinlich aus einem tertiären Alkohol bestehe, aber Arbeiten von Grün und Ulbrich[4]) haben gezeigt, daß es weiter nichts ist als Montansäureketon, Montanon $(C_{27}H_{55})_2CO$, Schmp. 69,6°, nebst geringen Mengen eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs. Nach Hans Meyer und Brod[5]) ist die Montan- oder Geocerinsäure nicht die normale Heptakosankarbonsäure, muß vielmehr eine verzweigte Kohlenstoffkette enthalten. Auch eine zweite im Braunkohlenbitumen enthaltene Säure, die Lignocerinsäure, die von Sullivan[6]) auch in faulem Eichenholz, von Schreiner und Shorey[7]) aus Torfboden, von Hell[8]) aus Buchenholzteer und von Rosenheim und Mc Lean[9]) aus Karnabon des Gehirns und der Nieren dargestellt wurde, ist nach Meyer, Brod und Soyka[10]) sowie nach Levene und West[11]) ebenfalls keine normale Triakosankarbonsäure, sondern muß eine verzweigte Kohlenstoffkette enthalten.

Die analytischen Kennzahlen des Montanwachses sind sehr schwankend; je nach dem Ausgangmaterial und der Darstellungsmethode beträgt die Säure-Z. 20,9 (bei Rohwachs) bis 61,19 (bei destilliertem Wachs) und die Ester-Z. 6,31 (bei destilliertem Produkt) bis 172,45 (beim Rohwachs). Für die Handelsware dürfte das Normale eine Säure-Z. von 36 und eine Ester-Z. von etwa 50 sein. Eisenreich[12]) gibt für ein destilliertes, gelblichweißes Wachs an: Säure-Z. 93,02, Ester-Z. 1,54, V.-Z. 94,56, J.-Z. (Wijs) 12,0, Montansäure,

1) Seifens.-Ztg. 1907, Nr. **45** u. **46**, Beilage, Der chem.-techn. Fabrikant; Eisenreich, Chem. Revue 1909, **16**, 211. — 2) Marcusson, Chem. Revue 1908, **15**, 193. — 3) Ryan u. Dillon, Scient. Proc. Roy. Dublin. Soc. 1909, **12**, 202; Proc. Roy. Irish Acad. 1912, **29**, B, 235; 1912, **30**, B, 97; Ryan u. Nolan, Proc. Roy. Irish Acad. 1912, **30**, B, 1. — 4) Grün u. Ulbrich, Chem. Umsch. 1916, **23**, 57; 1917, **24**, 45. — 5) Meyer u. Brod, Monatsh. f. Chem. 1913, **34**, 1143. — 6) Sullivan, Journ. Ind. and Engin. Chem. 1916, **8**, 1027; ebenda 1915, **6**, 919. — 7) Schreiner u. Shorey, U. S. Depart. of Agricult., Bull. 74. — 8) Hell, Ber. 1879, **13**, 1709. — 9) Rosenheim u. Mc Lean, Biochem. Journ. 1915, **9**, 103. — 10) Meyer, Brod u. Soyka, Monatsh. f. Chem. 1913, **34**, 1113. — 11) Levene u. West, Journ. biolog. Chem. 1914, **18**, 477. — 12) Eisenreich, l. c. und Ztschr. f. ang. Chem. 1909, **22**, 22.

freie 72,66 %, Uverseifbares 27,07 %, Acetylsäure-Z. 93,01, Acetyl-Z. 11,18 und Schmp. 77°. Bei der Bestimmung der Ester-Z. ist darauf zu achten, daß das Wachs sehr schwer vollständig verseifbar ist.

Da die Säuren keine Cholesterinreaktion geben, bestehen die „Harze" offenbar aus Cholesterinestern.

Untersuchung.

Zur Bestimmung der V.Z. wird man deshalb am besten dem Verfahren von Marcusson[1]) folgen, das Berg ebenfalls bei allen schwer verseifbaren Wachsen erprobt und gut befunden hat. Danach werden 4 g Wachs in 20 g Benzol (Berg verwendet sogar Xylol, vgl. S. 459) gelöst und mit 50 ccm halbnormaler, alkoholischer Kalilauge 2 Stunden im Wasserbade am Rückflußkühler gekocht; Marcusson läßt 8 Stunden kochen. (Berg erhielt jedoch schon nach 2 Stunden Kochen der Xylollösung vollständige Verseifung.) Dann werden noch 100 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt, nochmals zur völligen Lösung eine halbe Stunde gekocht und darauf schnell mit $^n/_2$ HCl zurücktitriert. Sollte hierbei Trübung eintreten, so setzt man noch 50 bis 100 ccm Alkohol hinzu, erwärmt nochmals und titriert dann zu Ende. Als Indikator empfiehlt sich Phenolphtaleïn mit Alkaliblau 5 B ganz besonders.

Zur Beurteilung des Montanwachses für technische Zwecke genügt es, den Säuregehalt durch Titration der Chloroform- oder Benzollösung mit halbnormaler Kalilauge sowie die Schmpp. des Wachses und der nichtsauren Anteile zu bestimmen. Je höher die Säure-Z., der Schmp. des Wachses und der nichtsauren Anteile ist, desto höher und geeigneter als Carnaubazusatz ist das Wachs.

Eigentümlich genug ist, daß alle Analytiker für die alkoholischen Bestandteile des Montanwachses Analysenzahlen gefunden haben, die auf sehr hochmolekulare, alifatische Alkohole deuten, obgleich man aber nur Cholesterinalkohole erwarten sollte. Damit stimmt aber auch eine Mitteilung von Engler[2]) überein, wonach das gebleichte Montanwachs in 1,5%iger Chloroformlösung ($l = 200$ mm, $t = 20°$) die Drehungsebene des polarisierten Lichts nicht merklich beeinflußt. Nachdem Marcusson aber im Rohwachs Cholesterine nachgewiesen hat, wäre es wichtig, auch das gereinigte Wachs in derselben Weise zu untersuchen, um zu sehen, ob die Cholesterine vielleicht beim Reinigungsverfahren zersetzt worden sind. Denn Walden[3]), der ebenfalls rohes Montanwachs untersuchte, gibt für dieses an, daß die aus absolutem Alkohol auskristallisierenden Anteile rechtsdrehend waren $[\alpha]^{50°}_{D} = +10°$, und die daraufhin von Marcusson angestellten Versuche bestätigten Waldens Meinung, daß diese Drehung von dem Gehalt an stark optisch-aktiven Cholesterinen herrührt, daß aber außerdem die petrolätherlöslichen Säuren des Rohwachses merkliche Rechtsdrehung besitzen.

Verwendung des Montanwachses.

Die industrielle Verwertung des Montanwachses als Carnaubaersatz ist in stetem Wachsen begriffen. Besonders wird es als Zusatz zu vielen technischen Spezialitäten, wie Phonographenwalzen, Schuhwachs, Schuhcrème, Isolierwachs usw. geschätzt. Da die Zusammensetzung und Eigenschaften der Handelsware je nach Ausgangsmaterial und Herstellungsweise schwankt, so erfordert die Benutzung des Montanwachses einige Erfahrung; vor allem ist zur Erzielung guter Resultate nötig, neue Lieferungen, besonders aus neuen Quellen, außer der chemischen Untersuchung auch einer technischen Prüfung im kleinen zu unterwerfen, bevor man die Ware im großen verarbeitet.

---

1) Marcusson, l. c. — 2) Engler, Chem.-Ztg. 1906, **30**, 711. — 3) Walden, Chem.-Ztg. 1906, **30**, 1167.

Darstellung von Glyzerindimontansäureester, vgl. Patentschrift[1]).

Darstellung von chlorierten Montanwachsprodukten, vgl. Patentschrift[2]).

Über die Gewinnung von Benzin und Treiböl durch Druckerhitzung von Montanwachs oder Braunkohlenbitumen, siehe Fischer und Schneider[3]). Herstellung von Fettsäuren aus Montanwachs, siehe Fischer und Tropsch[4]).

191. Hartin.

In der Braunkohle von Oberhart bei Gloggnitz fand Schröter[5]) glänzende Kristallflitter, die er Hartin $C_{10}H_{16}O$ nannte. Sie waren schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Äther oder Petroleum und schmolzen unter Zersetzung bei 230°.

192. Pyropissit.

Während die gewöhnliche Braunkohle und die Schwelkohle sehr häufig vorkommen, ist das Vorhandensein von Pyropissit eigentlich nur an die Braunkohlenlager der Proviz Sachsen gebunden. Hier wird der Pyropissit in der gewöhnlichen Braunkohle eingebettet in bedeutender Ausdehnung, vor allem auf der Linie Zeitz—Halle, gefunden. Da er hauptsächlich in den oberen Schichten vorkommt, kann er vielfach schon durch Tagebau gewonnen werden; leider scheinen diese Stellen jetzt ziemlich ausgebeutet zn sein, wenigstens was die feineren, helleren Sorten betrifft. Der Pyropissit ist, wie gesagt, ein Verwesungsprodukt der schon gebildeten Braunkohle, aus dem die leichter verwesenden Kohlehydrate usw. zum größten Teil entfernt worden sind, so daß der Rückstand hauptsächlich aus Bitumen besteht. Er kann bis 70 % Feuchtigkeit enthalten, ist braungelb bis braun gefärbt, knetbar, leicht brennbar und fühlt sich schmierig fettig im Griff. Das spez. Gew. schwankt je nach dem Gehalt an erdigen Verunreinigungen zwischen 0,9 und 1,25; die besseren Sorten schmelzen gegen 170° wie Siegellack und geben dabei eine glänzend schwarze Masse, die sich bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung von Teerdämpfen aufbläht. Der früher verschwelte Pyropissit enthielt bis 70 % Bitumen, jetzt enthält er nur 8—15 %, und nur vereinzelt werden bessere Sorten gefunden. Krämer und Spilker[6]) fanden in gelbem Pyropissit aus Gerstewitz 25,0 %, im braunen nur 11,6 % durch Toluol extrahierbares Rohwachs (auf Trockensubstanz berechnet), wobei das Wachs aus dem braunen Pyropissit genau wie die Moorwachse 1,20 % elementaren Schwefel enthielt. In Pyropissit aus Halle fanden sie:

Rohwachs	25 %
Wasser	4,45 %
verbrennbare Substanz	72,13 %
Asche	23,42 %

wobei auch die Zusammensetzung der Asche auf die nahe Verwandtschaft des Pyropissits mit dem Torf und dem Sapropel hinwies:

---

1) Ernst Schliemanns Export-Ceresin-Fabrik, Hamburg, D. R. P. Nr. 244786 vom 5. Okt. 1911. — 2) C. F. Boehringer & Söhne, D. R. P. Nr. 256856 v. 19. Nov. 1911; D. R. P. Nr. 258156 v. 28. Dezbr. 1911; D. R. P. Nr. 275165/6, v. 17. März 1912; vgl. auch Strauß, D. R. P. Nr. 267204 v. 24. April 1912. — 3) Fischer u. Schneider, Braunkohle 1916, H. 33—35; Abhandl. z. Kenntn. d. Kohle 1917, **1**, 211. — 4) Fischer u. Tropsch, D. R. P. Anm. F Nr. 42208, Kl. 12, v. 15. Aug. 1917. — 5) Schröter, Berzelii Jahresber. **24**, 588. — 6) Krämer und Spilker Ber. 1902, **35**, 12, 14.

	Asche aus:	
	Pyropissit:	Seeschlick:
SiO_2	72,9%	76,3%
Al_2O_3	10,7%	8,0%
CaO	10,8%	7,6%.

Der Rest der Asche besteht aus Eisenoxyd, kleinen Mengen von Alkalien und Spuren von Kohlensäure. Daß die Bildung wirklich analog dem Seeschlick- oder Torfwachs und nicht aus Harzen geschehen ist, geht auch daraus hervor, daß man bisweilen in Braunkohle völlig unverändertes Harz (Retinit usw.) und zwar ohne Zusammenhang mit dem Pyropissit findet.

Zusammensetzung.

Nach Graefe[1]) wird sowohl die quantitative als auch die qualitative Ausbeute an Bitumen (Rohwachs) durch die Wahl des Lösungsmittels stark beeinflußt. In gewöhnlicher Weise durch Benzol extrahiert, bildet das Rohwachs eine harzähnliche, dunkelbraune, spröde Masse von muscheligem Bruch, die bei 75° erweicht und bei 80°—90° schmilzt. Es wurde zuerst von Brückner[2]) untersucht und besteht aus freier Geocerinsäure und den beiden Wachsen Geomyricin und Geocerin, außerdem enthält es Huminsäure, die durch Extraktion mit Alkalikarbonaten und Fällen mit Mineralsäuren gewonnen werden kann.

H. Schwarz[3]) fand im Pyropissit 50% durch kochende, alkoholische Kalilauge extrahierbare Substanz, aus der er Oxycerotinsäure (nach alter Auffassung der Zusammensetzung der Cerotinsäure gibt er der Säure die Formel $C_{27}H_{54}O_3$), die in den durch flüchtige Lösungsmittel bereiteten Auszügen als Lakton vorhanden ist, isolieren konnte.

Hirzel[4]) fand für sächsisches, aus Pyropissit dargestelltes Paraffin die Zusammensetzung:

C	82,41%
H	14,16%
O	3,34%

und hat daraus Leukopetrin, Georetinsäure, Geocerinsäure, Geocerin und Geocerinon, das der Geocerinsäure entsprechende Keton $C_{35}H_{110}O$, isoliert.

Krämer und Spilker[5]) erhielten bei der Behandlung des Pyropissits mit Alkohol teils einen in kaltem Alkohol leicht löslichen, wachsartigen, weichen Anteil von dunkelbrauner Farbe und schmieriger Beschaffenheit, weiter ein pulverförmiges, in heißem Alkohol lösliches Wachs von hellgelbbrauner Farbe, das beim Erkalten der Lösung auskristallisierte, und endlich einen unlöslichen, braunschwarzen, asphaltartigen Rückstand. Das in heißem Alkohol lösliche, helle Produkt gab bei der Analyse Zahlen, die denen vom Oldenburger Moorwachs sehr ähnlich waren:

Säure-Z.	47
Ester-Z.	51
V.-Z.	98,

1) Graefe, Braunkohle 1907, **6**, 217; Ztschr. f. angew. Chem. 1908, **21**. — 2) Brückner, Jahresber. d. Chem. 1852, 647. — 3) Schwarz, Dinglers p. J. **232**, 465. — 4) Hirzel, Ztschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1876, 390. Hirzel hat jedenfalls ein nicht mit Schwefelsäure gereinigtes Rohparaffin untersucht. — 5) Krämer u. Spilker, Ber. 1902, **35**, 1214.

wobei jedoch die Verseifung wohl kaum vollständig gewesen sein kann. Aus 100 g des rohen Pyropissits wurde nur 7,45 g Unverseifbares erhalten, außerdem noch alkohollösliche Stoffe und 62,65 g beim Erkalten der alkoholischen Lösung auskristallisierende Kaliseifen, die 80,7 %, oder auf Pyropissit berechnet, 50,55 % Säuren enthielten. Dabei war die Zusammensetzung dieser Säuren ähnlich beim Sapropel und Moorwachs: 78,26—78,21 % Kohlenstoff und 12,84—12,77 % Wasserstoff die Säuren schmolzen bei 81°—82°, also etwas höher als die aus Sapropel oder Moorwachs erhaltenen Säuren.

Verwendung von Pyropissit.

Früher wurde der Pyropissit ausschließlich durch Destillation auf Paraffin verarbeitet, eine sehr unökonomische Anwendung wie aus einer Angabe von Grotowski[1]) hervorgeht: bei möglichst niederer Temperatur destillierter Pyropissit ergab:

Teer	66,06 %
Koks	26,15 %
Gas und Verlust .	7,79 %

Die zuerst übergehenden Anteile des Teers sind die paraffinreichsten, enthalten jedoch immer noch bis 29,1 % Paraffin. Später geht der Teer immer dunkler über, wird dabei ölreicher; der Teer erstarrt zu einer in der Kälte butterweichen Masse, die schwach kreosotartig riecht. Der Gesamtgehalt des Teers an Paraffin beträgt 25,5 %, also auf Pyropissit berechnet eine Ausbeute von nur 15,22 %, wobei der Schmp. des Paraffins bei 54° liegt[2]).

Jetzt hat man in beschränktem Maßstabe angefangen, den Pyropissit durch Extraktion mit Benzol auf rohes Montanwachs zu verarbeiten; nach Graefe[3]) existierten 1907 sechs Fabriken, die Pyropissit extrahierten. Das Bitumen wird entweder nach v. Boyens Verfahren auf Montanwachs verarbeitet, dient aber auch direkt als Zusatz zu Phonographenwalzenmasse, für Schuhcrème, Lacke usw.

193. Denhardtit.

Dem Pyropissit genetisch nahe verwandt ist das zuerst von Denhardt in Wito am Mittellauf des Tawa (Brit. Ostafrika) gefundene Mineral Denhardtit, so von Potonié[4]) genannt, der es zuerst untersucht hat. Es bildet auf beiden Ufern des Flusses einen 10—15 cm starken, fast stets horizontalen, weißen Streifen, der sich auf 2—600 m in den senkrechten Wänden einer roten Lehmschicht hinzieht. Vielleicht sind es Überreste von früheren Sarcocaulon-Vegetationen, die dort noch zu finden sind. Das schwammig-poröse Gewebe der Pflanzen ist schnell verwest, und nur das schwer zersetzbare Wachsharz blieb unverändert zurück.

194. Erdwachs.

Gewöhnlich heißt es, daß das Erdwachs aus Kohlenwasserstoffen entstanden und der Rückstand einer geologischen Destillation sei. Daß der

---

1) Grotowski, nach Tembridge, Journ. of Franklin Instit. **109**, 175. — 2) Der Teer enthält auch Geocerinon (s. o.), das durch 80%igen Alkohol extrahiert werden kann. — 3) Graefe, Braunkohle 1907, **6**, 217. — 4) Potonié, Z. deutsch. geol. Ges. Monatsber. 1905, 255.

Hauptbestandteil ein hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoff, Leken, vom Schmp. 79° ist, war schon lange bekannt.

Nach den neuesten Untersuchungen scheinen die Verhältnisse teilweise gerade umgekehrt zu liegen. Zuerst haben Krämer und Spilker[1]) nachgewiesen, daß, wenn auch die meisten Erdwachse wenigstens zum größten Teil aus Kohlenwasserstoffen bestehen, so doch aus dem sogenannten Marmorwachs auch eine bei 78° schmelzende, sauerstoffhaltige, verseifbare Substanz isoliert werden konnte. Weiter konnten durch tagelanges Verseifen mehrfach geringe Mengen verseifbare Substanz nachgewiesen werden. Weiter fanden die genannten Forscher in allen rohen Erdwachsen elementaren Schwefel und, wenn auch nur sehr selten, stickstoffhaltige Substanzen; das ausgeschmolzene Marmorwachs enthielt 0,148% Schwefel.

Daß das Erdwachs neben Kohlenwasserstoffen auch Spuren von sauerstoffhaltigen Körpern enthält, geht weiter aus dem Verhalten des Erdwachses bei der Druckdestillation hervor, wo aus 50 g Substanz neben 975 ccm gasförmigen Kohlenwasserstoffen mit 28,5% Olefinen auch 0,0178 g Kohlensäure und 0,28 g Wasser erhalten wurden. Bei gewöhnlicher Temperatur destilliertes Erdwachs (Marmorwachs) ergab nur wenig Gas mit nur Spuren von Kohlensäure und Kohlenoxyd, in dem etwas Schwefelwasserstoff enthalten war.

Einen weiteren Hinweis auf die Herkunft des Erdwachses ergab die Zusammensetzung der Asche; diese enthielt bei ostgalizischem Erdwachs:

	aus 64 m Tiefe:	aus 150 m Tiefe:
SiO_2	49,0%	62,1%
Al_2O_3	21,0%	20,9%
CaO	8,1%	6,3%
CO_2	9,3%	6,5%

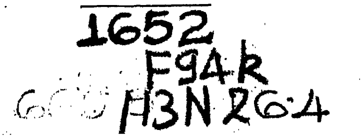
bestand also wie beim Torfwachs und Pyropissit usw. hauptsächlich aus freier Kieselsäure und Ton.

Endlich hat Rakusin[2]) sowie Dollfus und Meunier[3]) nachgewiesen, daß das Erdwachs optisch-aktiv und zwar rechtsdrehend ist, und Rakusin[4]) machte wahrscheinlich, daß diese optische Aktivität auf der Anwesenheit von Cholesterinverbindungen beruht.

Faßt man alles dies zusammen, so wird man wohl der Ansicht von Krämer und Spilker zustimmen, wonach das Erdwachs direkt aus Moor- oder Seeschlick, vielleicht auf dem Umweg über Pyropissit entstanden sei; das Erdwachs wäre also gerade das primäre und das Erdöl das sekundäre Produkt. Engler[5]) macht wohl den Einwurf, daß die Cholesterine der Tiere (Gallencholesterin) sowie auch der Pflanzen (Phytosterin) linksdrehend sind; dies ist jedoch nur ein Grund mehr für die Wahrscheinlichkeit der Theorie von Krämer und Spilker, da, wie wir beim Darmwachs gesehen haben, die bei der Fäulnis aus den linksdrehenden Cholesterinen entstehenden hydrierten Produkte rechtsdrehend sind[6]).

---

1) Krämer und Spilker, Ber. 1899, **32**, 2942; 1902, **35**, 1214. — 2) Rakusin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1904, **36**, 1566. — 3) Dollfus und Meunier, Compt. rend. 1887, **105**, 823. — 4) Rakusin, Chem.-Ztg. 1906, **38**, 1041. — 5) Engler, Chem.-Ztg. 1906, **30**, 711. — 6) Vgl. auch Engler u. Bobrzynski, Chem.-Ztg. 1912, **36**, 837; Mecklenburg, ebenda 1910, **34**, 1151; Koss, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1911, **43**, 697; Engler u. Steinkopf, ebenda 1911, **43**, 1820; Rakusin, ebenda 1911, **43**, 791 792; Petroleum 1912, **7**, 985; Steinkopf, Koss u. Liebmann, Chem.-Ztg. 1912, **36**, 653.



Autorenregister.

A.

B.

C.

D.

G.

H.

I.

J.

Y.

Z.

Botanisch-zoologisches Register.

Sachregister.

A.

C.

D.

E.

H.

I.

J.

K.

L.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Abkürzungen der Literaturangaben.

In den Fußnoten folgen aufeinander: 1. Jahreszahl, — 2. fortlaufender Jahrgang oder Band in fettem Druck (eine Zahl davor in Klammern bezeichnet die Serie), — 3. Seite.

Abkürzung	Bedeutung
Allg. bot. Ztg.	= Allgemeine botanische Zeitung (Karlsruhe).
Allg. oesterr. Chem. u. Techn. Ztg.	= Allgemeine Oesterreichische Chemiker- u. Techniker-Zeitung (Wien).
Amer. Chem. J.	= American Chemical Journal (Baltimore).
Amer. Drogist.	= American Druggist and Pharmaceutical Record (New York City).
Amer. J. of Pharm.	= American Journal of Pharmacy, published by authority of the Philadelphia College of Pharmacy.
Ann. oder Liebigs Ann.	= Liebigs Annalen der Chemie (früher A. d. Chem. u. Pharm.).
Ann. d. Physik oder Pogg. Ann.	= Annalen der Physik (v. Poggendorf-Wiedemann, dann Drude; früher Ann. d. Physik u. Chemie).
Ann. d. chim. phys.	= Annales de chimie et de physique.
Ann. Labor. chim. Gabelle Rom	= Annali del Laboratorio chimico centrale delle Gabelle (Rom).
Ann. Chim. appl.	= Annali di chimica applicata (1920/1922: vereinigt mit Giornale di chimica industriale ed „applicata"), ab 1923 wieder getrennt (Rom).
Ann. chim. farmacol. Milano	= Annali di chimica applicata alla medicina, fortgesetzt seit 1886 als Annali di chimica e farmacologia, fortges. als Annali di farmacoterapia e chimica (Milano).
Analyst	= The Analyst (London).
Ap.-Ztg.	= Apotheker-Zeitung. Organ d. deutsch. Apoth.-Ver. (Berlin C 2).
Arb. a. d. Gesundheitsamt, Berlin	= Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt (Berlin).
Archiv d. Pharm.	= Archiv der Pharmacie, herausgegeb. v. F. Schmidt u. H. Beckurts (Berlin).
Archiv f. Hygiene	= Archiv für Hygiene, begründet v. M. v. Pettenkofer (München).
Arch. des sc. biol. St. Petersburg	= Archives des sciences biologiques à St. Petersbourg (Moskau und Leningrad).
Arch. f. Kinderheilk.	= Archiv für Kinderheilkunde (Stuttgart).
Arch. f. wissensch. u. prakt. Tierheilk.	= Archiv für wissenschaftliche und praktische Tierheilkunde (Berlin).
Arch. d'Anat. micr.	= Archives d'anatomie microscopique (Paris).
Arch. exp. Path. u. Pharmak.	= Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie (Leipzig).
Arch. f. Dermat. u. Syph.	= Archiv für Dermatologie und Syphilis (bis 1919: Wien und Leipzig; ab 1920: Berlin).
Arkiv för Botanik	= Arkiv för botanik (Upsala).

Atti de real. Acad. dei Lincei (Roma)	= Atti della reale accademia nazionale dei Lincei (Rom).
Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt	= Bayerisches Kunst- und Gewerbeblatt (München).
Beitr. z. chem. Physiol.	= Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
Berl. Ber. oder Ber.	= Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (Berlin).
Ber. d. pharm. Gesellsch.	= Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft (Berlin).
Ber. d. botan. Ges.	= Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft (Berlin).
Berl. klin. Wochenschr.	= Berliner Klinische Wochenschrift, ab 1922 mit „Therapeutische Halbmonatshefte" vereinigt zu: Klinische Wochenschrift (Berlin).
Berzelii Jahresber.	= bis 1841: Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften v. J. Berzelius (Tübingen), bis 1848: Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie von J. Berzelius, dann: Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (fortgesetzt von L. Svanberg, Tübingen).
Bienen-Ztg.	= Leipziger-Bienen-Zeitung, Leipzig.
Biochem. Zeitschr.	= Biochemische Zeitschrift (Berlin).
Biochem. Journ.	= The biochemical Journal (London u. Chicago).
Bot. Ztr.	= Botanisches Zentralblatt (Jena).
Braunkohle.	= Braunkohle (Halle a./S.).
Bull. soc. chim. Paris	= Bulletin de la société chimique de Paris.
Bull. soc. chim. industr. Paris	= Bulletin de la société chimie industrielle de Paris.
Bull. de l'assoc. belge des chim.	= Bulletin de l'association belge des chimistes (Bruxelles).
Bull. sc. phys. nat. Neerl.	= Archives néerlandaises des sciences physiques et naturelles (Haarlem).
Bull. Imp. Inst.	= Bulletin of the Imperial Institute (London).
Bull. sciences pharmacol.	= Bulletin des sciences pharmacologiques (Paris).
Bull soc. de Philos. (Bordeaux).	= Bulletin des travaux de la société de philosophie de Bordeaux (Bordeaux).
Caoutchouc et Gutta-Percha	= Le caoutchouc et la gutta-percha (Paris).
Centralbl. f. Bakteriol.	= Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten (Jena).
Centralbl. f. d. med. Wiss.	= Zentralblatt für die medizinischen Wissenschaften (Berlin).
Chem. Apparatur	= Chemische Apparatur (Leipzig).
Chem. techn. Mitt. d. Vers. Anst. d. k. u. k. Staatsgewerbeschule Wien.	= Chemisch-technische Mitteilungen der Versuchsanstalten der (k. u. k.) Staatsgewerbeschule Wien.
Chem. and Drugg.	= Chemist and Druggist (London).
Chem. News	= The Chemical News.
Chem. Ind.	= Die chemische Industrie (Berlin).
Chem. Ztg.	= Chemiker-Zeitung (Coethen), früher Allgem. Ch.-Z.
Chem. Ztg. Rep.	= Chemiker-Zeitung, Repertorium.
Chem. Ztschr.	= Chemische Zeitschrift (Halle a. d. Saale).
Chem. Rev.	= Chemische Revue über die Fett- u. Harzindustrie (Hamburg), fortgesetzt als.
Chem. Umschau	= Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze (Stuttgart).
Chem. Centralbl.	= Chemisches Centralblatt Berlin.
Collegium	= Collegium (Haltingen).
Compt. rend.	= Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie de sciences à Paris.

Crells Ann.	= Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneygelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufakturen von Lorenz v. Crell (Helmstaedt).
D. med. Wochenschr.	= Deutsche Medizinische Wochenschrift (Leipzig).
Dtsche Gerberztg.	= F. A. Günthers deutsche Gerber-Zeitung, Forts. Lederindustrie (Berlin).
Dtsch. Arch. klin. Med.	= Deutsches Archiv für klinische Medizin (Leipzig).
Deutsche Ind. Ztg.	= Deutsche Industriezeitung (Chemnitz).
Dinglers polyt. J.	= Dinglers polytechnisches Journal (Stuttgart).
Farben-Ztg.	= Farben-Zeitung (Berlin).
Färber-Ztg.	= Färber-Zeitung (Berlin).
Flora	= Flora, oder allgemeine botanische Zeitung (Jena).
Förhandl. i det norske med. Selskab	= Förhandlinger i det Norske Med. Selskab (Kristiania).
Forschungsber. über Lebensm.	= Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forensische Chemie und Pharmakognosie (München).
Gazz. chim. ital.	= Gazzetta chimica italiana (Roma).
Gerber	= Der Gerber (Teplitz-Schönau).
Ges. Abhlg. z. Kenntnis d. Kohle.	= Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle (Berlin).
Génie industriel	= Le génie industriel (Paris).
Giorn. Farm. e Chim.	= Giornale di farmacia, di chimica e di scienze affini (Torino).
Gummi-Ztg.	= Gummi-Zeitung (Berlin).
Gummimarkt	= Der Gummimarkt (Hamburg).
Helfenberger Ann.	= Helfenberger Annalen (Berlin).
Industrieblatt	= Industrieblätter (Berlin).
Jahrb. f. wiss. Botan.	= Jahrbuch für wissenschaftliche Botanik (Leipzig u. Berlin).
Jahresberichte	= Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften (Braunschweig).
Jahrb. d. Chem.	= Jahrbuch der Chemie (Braunschweig).
Journ. Pharm.	= Journal de pharmacie de Belgique (Brüssel).
Journ. Soc. Dyers a. Colour.	= Journal of the society of dyers and colourists (Bradford).
Journ. f. Landw.	= Journal für Landwirtschaft (Berlin).
Journ. path. and bact.	= Journal of pathology and bacteriology (Edinburgh).
Journ. physiol. et path.	= Journal de physiologie et de pathologie générale (Paris).
Journ. exp. Med.	= The journal of experimental medicine (Baltimore).
Journ. biol. chem.	= The journal of biological chemistry (Baltimore).
Journ. of Franklin Inst.	= Journal of the Franklin Institute (Philadelphia).
J. pharm. chim.	= Journal de pharmacie et de chimie (Paris).
J. russ. phys.-chem. Gesellsch.	= Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft (Petersburg).
J. f. prakt. Chem.	= Journal für praktische Chemie (Leipzig).
Journ. ind. eng. chem.	= Journal of industrial and engineering chemistry.
J. Amer. Chem. Soc.	= Journal of the American Chemical Society New-York (siehe unter Proceedings).
J. Chem. Soc. London	= Journal of the Chemical Society (London).
J. Soc. Chem. Ind.	= Journal of the Society of Chemical Industrie (London).
Kolloidchem. Zeitschr.	= Kolloidchemische Beihefte (Dresden und Leipzig), Kolloid-Zeitschrift [früher: Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide] (Dresden und Leipzig).

Kongl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam	= Verhandelingen de koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
Kunststoffe	= Kunststoffe (München).
Landwirtsch. Versuchsst. Berlin	= Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen, Organ f. naturwissenschaftliche Forschungen a. d. Gebiete der Landwirtsch. (Berlin).
Landw. Centralbl.	= Landwirtschaftliches Centralblatt (Berlin).
Ledertechn. Rundschau	= Ledertechnische Rundschau (Berlin).
Mat. gr.	= Les Matières grasses (Paris).
Med. Woche	= Medizinische Woche, Forts. Allgemeine medizinische Zentralzeitung (Berlin).
Mitt. a. d. Versuchsanstalten Berlin	= Mitteilungen aus den kgl. technischen Versuchsanstalten (Berlin).
Mitt. a. d. Materialprüf-Amt Berlin	= Mitteilungen aus dem kgl. Materialprüfungs-Amt (Berlin).
Mitt. a. d. Gewerbe-Mus. Wien	= Mitteilungen aus dem k. k. technologischen Gewerbe-Museum (Wien).
Monatsh. f. Chemie	= Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften (Wien)
Monatsh. f. prakt. Derm.	= Monatshefte für praktische Dermatologie (Hamburg).
Monit. scient.	= Le Moniteur scientifique.
Mercks Berichte	= Mercks Jahresbericht (Darmstadt).
Münchener med. Wochenschrift	= Münchener medizinische Wochenschrift (München).
Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen	= Nachrichten von der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen (Berlin).
Naturw. Zeitschr. f. Forst- u. Landw.	= Forstlich-naturwissenschaftliche Zeitung (München).
Nederl. Tijdschr. voor Pharmac.	= Nederl. Tijdschrift voor Pharmac., Chem. en Toxikologie.
Notizblatt botan. Garten	= Notizblatt des Kgl. botanischen Gartens und Museums zu Berlin sowie der Botanischen Zentralstelle für die deutschen Kolonien (Leipzig).
News Edition Ind. eng. chem.	= News Edition (Industrial and Engineering Chemistry) (Washington).
Nuovo Cimento (Pisa)	= Il nuovo cimento-organo ufficiale della Società fisica italiana (Pisa).
Oefvers. of kongl. svenska Vetensk-Akad. Förhandl.	= Öfversigt of K. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar (Upsala).
Oil Paint a. Drug Rep.	= Oil, Paint and Drug Reporter (New York).
Oil and Colour Trades Journ.	= Journal of the Oil and Colour Chemists Association (London).
Paint Manuf. Assoc. U. S. A.	= Paint Manufacturers Association of the United States; Technical Circulars of the Educational Bureau, Scientific Section (Philadelphia and Washington).
Petroleum	= Petroleum, Zeitschrift für die gesamten Interessen der Mineralöl-Industrie und des Mineralöl-Handels (Berlin und Wien).
Pharm. Rundschau	= Pharmazeutische Rundschau (New York [Berlin])
Pharm. Jahresber.	= Jahresbericht der Pharmazie (Göttingen).
Pharm. Zeitschr. f. Rußl.	= Pharmazeutische Zeitschrift für Rußland (St. Petersburg).
Pflanzer	= Der Pflanzer (Daressalam).
Pflügers Archiv	= Archiv für die gesamte Physiologie (E. F. Pflüger).
Pharm. J. and Transact.	= Pharmaceutical Journal and Transactions (London).
Pharm. Weekblad.	= Pharmaceutisch Weekblad voor Nederland (Amsterdam).
Pharm. Centralh.	= Pharmazeutische Centralhalle für Deutschland (Dresden).

Pharm. Post.	= Pharmazeutische Post (Wien).
Pharm. Ztg.	= Pharmazeutische Zeitung (Berlin).
Phil. Transact.	= Philosophical Transactions of the Royal Society of London (London).
Polyt. Notizbl.	= Polytechnisches Notizblatt (Frankfurt a. M.)
Preuß. Ann. d. landw. Monatsbl.	= Annalen der Landwirtschaft in den kgl. preuß. Staaten (Berlin).
Proc. Dubl. Soc.	= Economic Proceedings of the Royal Dublin Society (Dublin u. London).
Proc. Roy. Irish. Acad.	= Proceedings of the Royal Irish Academy (Dublin).
Polyt. Centralbl.	= Polytechnisches Centralblatt.
Proc. Amer. Chem. Soc. J. Amer. Chem. Soc.	= Proceedings of the American Chemical Society (New York) seit 1879 fortgesetzt unter dem Titel: The Journal of the American Chemical Society (New York).
Proc. Chem. Soc. London J. Chem. Soc. London J. Chem. Soc. London	= Proceedings of the Chemical Society of London seit 1862 fortgesetzt unter dem Titel: The Journal of the Chemical Society of London seit 1878 fortgesetzt unter dem Titel: The Journal of the Chemical Society (London).
Proc. royal Soc. London	= Proceedings of royal Society of London.
Rep. analyt. Chem.	= Repertorium der analytischen Chemie.
Rep. Chim. appliq.	= Répertoire de chimie appliquée (Paris).
Rep. de Pharm.	= Répertoire de pharmacie (Paris).
Revue chim. ind.	= La revue de chimie industrielle (Paris).
Rec. trav. chim. (Pays-Bas)	= Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique (Leiden).
Schweiz. Wochenschr. f. Chem.	= Schweizer Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (Zürich).
Schweiz. Apoth. Ztg.	= Schweizerische Apotheker-Zeitung, bis 1913: Schw. Wochenschrift für Chemie u. Pharmazie (Zürich).
Seifenfabrikant	= Der Seifenfabrikant (Berlin).
Seifens. Ztg.	= Seifensieder Zeitung und Revue über die Harz-, Fett- und Oelindustrie (Augsburg).
Seife	= Die Seife (ab Juli 1921 vereinigt mit: „Chemische Industrie, Wien" und „Oel- u. Fettindustrie, Wien") (Wien).
Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch.	= Sitzungsberichte der kgl. preuß. Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Berlin).
Soc. Biolog.	= Comptes rendus des sciences de la société de biologie (Paris).
Staz. sperim. agr. italiane	= Stazioni sperimentali agrarie italiane (Modena).
Spiro-Ashers Ergebn. der Physiol.	= Ergebnisse der Physiologie (Wiesbaden).
Sucre. indig.	= Sucrerie indigène et coloniale (Paris).
Therapeut. Monatsh.	= Therapeutische Monatshefte, ab 1920: Therapeutische Halbmonatshefte, seit 1922 vereinigt mit: Klinische Wochenschrift (Berlin).
Transact. chem. Soc.	= Journal of the Chemical Society London Transactions and Abstracts (London).
Tropenpflanzer	= Der Tropenpflanzer, Zeitschrift für tropische Landwirtschaft, Organ des Kolonialwirtschaftlichen Komitees (Berlin N W.)
Transact. of Amer. Chem. Soc.	= Transactions of the American Electrochemical Society (New York City).
Textile Colorist	= Textile Colorist (New York City).
Verhdlg. d. naturf. Ges.	= Verhandlungen der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft (Aarau).
Virchows Archiv	= Virchows Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie und für klinische Medizin (Berlin).

Wagners Jahresber.	= Jahresbericht über die Fortschritte und Leistungen der Chemischen Technologie von Wagner, ab 1865: Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie von Wagner (Leipzig).
Wiener Akad. Ber.	= Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften (Wien).
Wiener klin. Wochenschr.	= Wiener klinische Wochenschrift (Wien).
Yearb. of pharm.	= Yearbook of pharmacy (London).
Ztschr. dt. Ing.	= Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure.
Ztschr. Oestr. Apotheker-Vereins	= Zeitschrift des Allgemeinen Oesterreichischen Apotheker-Vereins (Wien).
Ztschr. f. Chem.	= Zeitschrift für Chemie (1865 bis 1871).
Ztschr. f. analyt. Chem.	= Zeitschrift für analytische Chemie.
Ztschr. f. angew. Chem.	= Zeitschrift für angewandte Chemie.
Ztschr. f. Biologie	= Zeitschrift für Biologie.
Ztschr. f. öffentl. Chem.	= Zeitschrift für öffentliche Chemie.
Ztschr. f. phys. Chem.	= Zeitschrift für physikalische Chemie.
Ztschr. f. physiol. Chem.	= Zeitschrift für physiologische Chemie (Hoppe-Seylers, Strassburg).
Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen	= Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchs-Wesen Oesterreichs.
Zeitschr. f. landw. Gew.	= Zeitschrift für Landwirtschaft und technischen Fortschritt der landwirtschaftlichen Gewerbe (Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der öster.-ung. Monarchie, Wien. Ab 1888: Oester.-ung. Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft.
Zeitschr. f. Nahrungsm.-Hyg. u. Warenk.	= Zeitschr. für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde, Wien. (Fortsetzung: Oesterreichische Chemiker-Zeitung.)
Ztschr. f. Nahr.- u. Genussm.	= Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel (Berlin).
Zeitschr. f. Physiol.	= Zentralblatt für Physiologie (Leipzig und Wien).
Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Ther.	= Zeitschrift für Immunitätsforschung und experimentelle Therapie (Jena).
Zeitschr. f. Brauwesen	= Zeitschrift für das gesamte Brauwesen (Nürnberg).
Zeitschr. f. d. ges. Textilind.	= Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie (Leipzig).
Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen	= Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in den Preuß. Staaten (Berlin).
Zeitschr. f. wissensch. Insektenbiologie	Zeitschrift für wissenschaftliche Insektenbiologie (Schöneberg-Berlin).
Ztschr. f. wissensch. Mikroskopie	= Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik (Leipzig).
Ztschr. f. Elektrochem.	= Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie (Leipzig und Berlin).
Zeitschr. d. dtsch. Oel- u. Fettind.	= Zeitschrift der Deutschen Oel- und Fettindustrie (Forts. von „Der Seifenfabrikant" (Berlin).
Zeitschr. d. Ver. oester. Ing.	= Zeitschrift des österreichischen Ingenieur- und Architekten-Vereins (Wien).

Druckfehlerverzeichnis.

Auf Seite 5 Zeile 21 v. o. muß es heißen Fokin statt Phokin.
„ „ 70 „ 7 v. o. und Zeile 3 v. u. muß es heißen Mennige statt Meninge.
„ „ 83 „ 7 v. o. muß es heißen Polystyrol statt Polysytrol.
„ „ 93 „ 1 v. u. „ „ „ leinoelsaures statt einoelsaures.
„ „ 126 „ 12 v. u. „ „ „ Oxydfirnissen statt Uxydfirnissen.
„ „ 273 „ 14 v. u. „ „ „ Meyerheim statt Meierheim.
„ „ 340 „ 12 v. u. „ „ „ gehärteten statt gehärten.
„ „ 379 „ 33 v. o. „ „ „ brauchbares statt brauchares.
„ „ 401 „ 4 v. u. „ „ „ werden der statt weden rder.
„ „ 611 „ 5 v. u. „ „ „ noch in starker statt noch n starker.
„ „ 651 „ 25/26 v. o. „ „ „ äußersten statt äußerten.
„ „ 672 „ 10 v. o. „ „ „ Erlenmeyers statt Erlenmayers.
„ „ 714 „ 7 v. o. „ „ „ sollen statt ollen.
„ „ 719 „ 20 v. o. „ „ „ sollen statt ollen.
